

УДК 536.46

ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ТОПЛИВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ АЛЮМИНИЯ (ОБЗОР)

А. М. Старик, А. М. Савельев, Н. С. Титова

Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116 Москва, star@ciam.ru

Представлен обзор современных исследований свойств наночастиц алюминия и особенностей их горения в различных средах. Особое внимание уделено механизму горения наночастиц Al в воздухе и парах воды. Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований, которые свидетельствуют о справедливости газофазной концепции горения наночастиц Al. Значительная часть работы посвящена численному исследованию горения в воздухе композитного топлива, состоящего из углеводорода (метана) и наночастиц Al. Приведен кинетический механизм горения Al в газовой фазе. Анализируются механизмы воспламенения такого топлива. Обсуждается методология моделирования образования конденсированной фазы, состоящей из частиц Al_2O_3 . Представлены результаты экспериментальных исследований воспламенения и горения жидких и испаренных углеводородных топлив, содержащих небольшое количество наночастиц Al.

Ключевые слова: наночастицы, воспламенение, горение, композитные топлива, реакционный механизм, конденсированная фаза, нестационарная нуклеация.

ВВЕДЕНИЕ

Горение металлических частиц рассматривается в настоящее время как весьма эффективный способ преобразования химической энергии различных неорганических соединений в тепловую энергию. Металлические частицы обладают значительно большим объемным энерговыделением, чем традиционные углеводородные топлива, включая жидкие углеводороды, а тем более водород. Кроме того, в результате их сгорания реализуется высокая температура продуктов.

Алюминий занимает особое место в ряду металлов (Al, Be, Li, Mg, Ti, Zr, Fe, Cr, Co, Cu, Nb, V, Mo) и металлоидов (B, C), которые могут быть использованы в качестве горючих. Во-первых, это самый распространенный металл на Земле и третий элемент после углерода и кремния по распространенности в земной коре, во-вторых, при его горении в воздухе достигается очень высокая температура (3 600 К) при атмосферном давлении, и, в-третьих, он обладает очень высокой реакционной способностью и некоторые реакции с его участием про-

текают в режиме взрыва. Кроме того, помимо кислорода и озона, он эффективно реагирует с такими компонентами, как H_2O , CO_2 , CO, N_2O , а также с фторсодержащими соединениями.

Интенсивные исследования механизма горения алюминиевых частиц ведутся с начала 60-х годов прошлого столетия. В первых работах [1, 2] горение металлической частицы рассматривалось подобно горению углеводородной капли, однако полагалось, что воспламенение происходит после плавления оксидной пленки, состоящей из Al_2O_3 , а стационарный режим горения реализуется при достижении температуры кипения алюминия. Авторы работы [2] одними из первых предположили, что процесс горения алюминия развивается в газовой фазе. В более поздних работах (см. библиографию в обзоре [3]) модель горения частиц алюминия получила дальнейшее развитие.

Алюминий широко используется в качестве одного из компонентов твердого топлива и взрывчатых веществ для увеличения тепловыделения и, как следствие, повышения удельного импульса ракетных двигателей, а также для повышения устойчивости горения [4–6]. Поэтому кинетике горения алюминия в воздухе посвящено достаточно много исследований (см., например, [3, 7–10]), причем в большинстве из

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-08-90034-Бел-а, 12-08-92008-ННС-а) и Российского научного фонда (проект № 14-19-01128).

© Старик А. М., Савельев А. М., Титова Н. С., 2015.

них изучалось горение частиц микрометрового размера [10–17]. Такие частицы горят только благодаря диффузии окислителя через оксидную пленку, которая формируется на поверхности частицы, поэтому скорость горения ограничена скоростью диффузии [18]. В результате частицы микрометрового размера (диаметром $d > 10$ мкм) не могут сгореть полностью, оставшиеся мелкие частицы ($d \approx 10 \div 20$ нм) служат ядрами конденсации в продуктах сгорания, и газообразный оксид алюминия Al_2O_3 быстро конденсируется на этих ядрах. Формирующиеся частицы Al_2O_3 имеют довольно большой размер — $d \approx 20 \div 50$ мкм. Такие частицы обладают большим временем динамической и тепловой релаксации, что приводит к существенному снижению эффективности сгорания топлива и к так называемым потерям на двухфазности.

Одним из путей успешного решения этой проблемы является использование наночастиц Al. Они проявляют свойства, отличные от свойств частиц микрометрового размера. Связано это, по-видимому, со значительно большей удельной площадью поверхности наночастиц по сравнению с микрочастицами и ослаблением межатомных связей на наномасштабе [19–21]. Полагают, что такие частицы подвергаются быстрой газификации и атомарный алюминий реагирует с окислителем в газовой фазе [10, 22, 23]. В этом случае формирование жидких аэрозольных частиц из оксидов алюминия (в основном Al_2O_3) в продуктах сгорания происходит за счет гомогенной нуклеации и размер этих частиц должен быть существенно меньше, чем при горении частиц микрометрового размера.

1. СВОЙСТВА ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА

Для частиц нанометрового размера отношение площади поверхности к объему может достигать такого значения, что это приводит к качественному изменению свойств материала по сравнению с твердым телом: температуры и теплоты плавления, температуры кипения и др.

В работах [19–21, 24, 25] экспериментально и теоретически исследовалось поведение температуры плавления алюминиевых наночастиц в зависимости от их диаметра. Оказалось, что температура плавления, равная для твердого тела 933 К, постепенно снижается с умень-

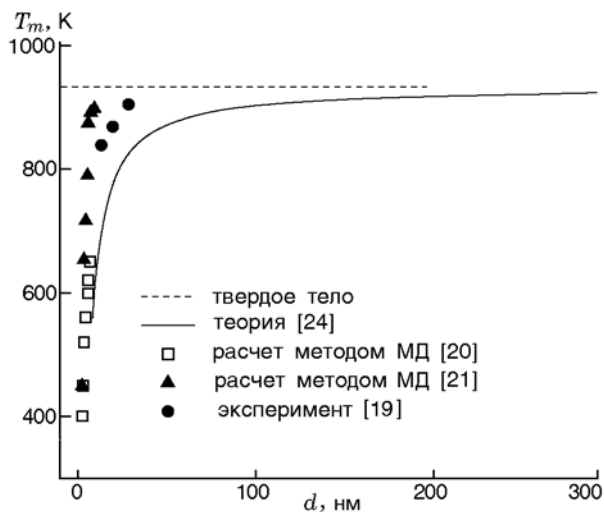


Рис. 1. Изменение температуры плавления частиц алюминия в зависимости от их диаметра

шением диаметра частиц до 10 нм. Дальнейшее уменьшение диаметра частиц приводит к резкому уменьшению температуры плавления. Теоретические исследования на основе методов молекулярной динамики (МД) [20, 21] показывают, что температура плавления частиц диаметром 1 нм составляет ≈ 400 К, что примерно на 500 К ниже температуры плавления твердого тела. Это иллюстрирует рис. 1, на котором показана зависимость температуры плавления (T_m) от диаметра частицы. При уменьшении размера частицы от 10 до 1 нм количество атомов (N) алюминия в частице сокращается от $3 \cdot 10^4$ до 32. Межатомные силы внутри частицы резко ослабевают с уменьшением ее диаметра, что и отражается на температуре плавления.

Расчеты, выполненные методами МД [26], показали, что сила поверхностного натяжения (σ) в алюминиевом кластере также монотонно уменьшается с уменьшением его размера. Из рис. 2 видно, что такой эффект наблюдается для кластеров, состоящих менее чем из 4000 атомов, что соответствует размеру частицы ≈ 5 нм.

Алюминиевые частицы обычно покрыты плотной оксидной оболочкой, толщина которой зависит от процесса производства этих частиц и их размера. Измерения толщины оксидного слоя (h), состоящего из Al_2O_3 , для алюминиевых частиц разного диаметра проведены в [27] и представлены на рис. 3. Толщина оксидного слоя частиц диаметром $d = 15 \div 40$ нм составляет $h = 2 \div 4$ нм и увеличивается с ростом

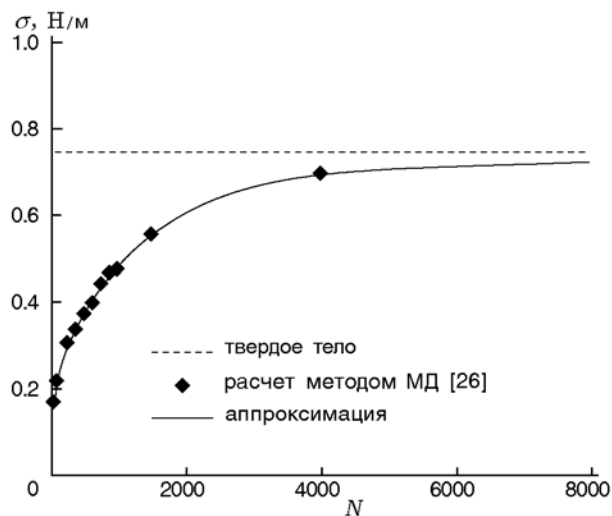


Рис. 2. Изменение силы поверхностного натяжения в алюминиевом кластере в зависимости от числа атомов Al в его составе при $T = 1000$ K

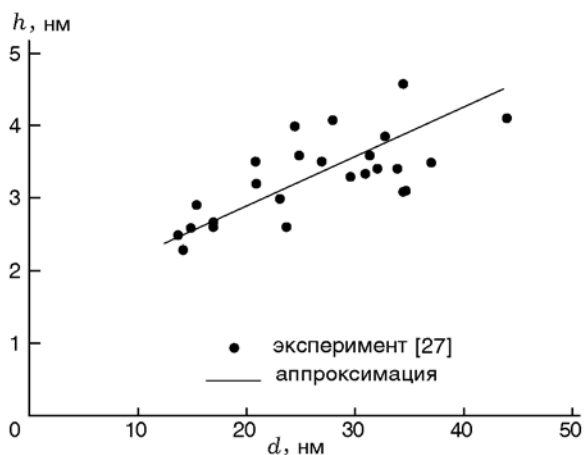


Рис. 3. Зависимость толщины оксидного слоя от диаметра частицы

размера частицы. Считается, что частицы не воспламеняются до тех пор, пока оксидная оболочка не расплавится. Поэтому воспламенение крупных частиц диаметром более 100 мкм происходит при температуре плавления оксидной оболочки ≈ 2350 K [28–30]. Однако было обнаружено, что при уменьшении размера частицы от 100 до 1 мкм температура воспламенения уменьшается до $T_{ign} \approx 1300$ K, а для частиц нанометрового размера даже до ≈ 900 K [14]. Это иллюстрируют данные [14, 28–36], представленные на рис. 4. Низкую температуру воспламенения для частиц нанометрового размера можно объяснить изменением свойств оксидной

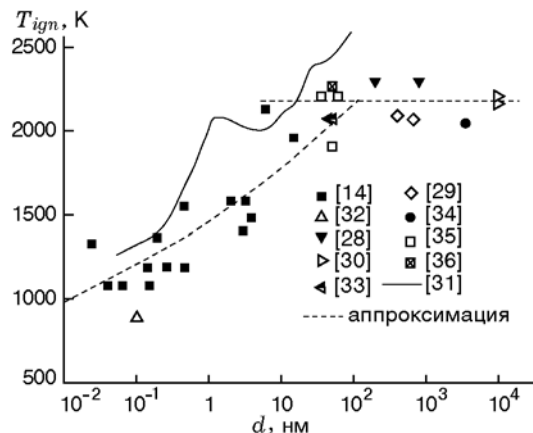


Рис. 4. Температура воспламенения частиц Al в воздухе в зависимости от диаметра частицы

оболочки у мелких частиц [31] или разрушением оксидного слоя из-за теплового расширения алюминия внутри частицы [22].

Плотность алюминия в твердой фазе составляет 2.7 г/см³, в жидкой фазе — 2.4 г/см³. При расплавлении ядра это приводит к его расширению на 12 %. В соответствии с механизмом melt-dispersion [22], при высокой скорости нагревания частиц плавление Al внутри частицы, сопровождаемое объемным расширением, создает большое давление в расплавленном алюминии. Происходит динамическое отслаивание оксидной оболочки. В результате жидкое ядро Al разбрызгивается в виде маленьких кластеров, разлетающихся с высокой скоростью. Окисление этих кластеров протекает в кинетическом режиме, и Al может реагировать с окислителем в газовой фазе. Эта гипотеза недавно подтверждена регистрацией атомарного алюминия при воспламенении наночастиц Al диаметром $d = 80$ нм в смеси O₂—Ar за отраженной ударной волной [37]. Частицы большого размера могут находиться в жидкой фазе, и часто формирование алюминия в газовой фазе моделируется одношаговой реакцией $Al(l) \leftrightarrow Al(g)$ (см., например, [15]).

Недавно в работе [38] методами МД проведен анализ окисления частиц алюминия диаметром $d = 26, 36$ и 46 нм, покрытых оксидной оболочкой толщиной 3 нм. Расчеты показали, что после предварительного нагрева системы до температуры 1100 K происходит плавление алюминиевого ядра, но это приводит не к разрушению оксидной оболочки, а лишь к ее деформации. Al начинает взаимодействовать с

Al_2O_3 в зоне контакта ядра частицы с оксидной оболочкой с образованием обогащенных алюминием кластеров из AlO и Al_2O . Скорость взаимодействия выше для частиц меньшего размера, для которых больше отношение площади поверхности к объему. В результате выделения энергии в реакциях окисления температура частицы увеличивается, и после достижения ею температуры плавления оксидной оболочки происходит проникновение атомарного алюминия в окружающий частицу газообразный кислород. Для частиц диаметром $d = 26, 36$ и 46 нм это соответствует моментам времени $t_0 = 0.18, 0.28$ и 0.42 нс. Затем окисление алюминия кислородом газовой фазы приводит к выделению тепла, причем максимальный градиент изменения температуры системы достигается при $t_1 = 0.20, 0.32$ и 0.51 нс для частиц диаметром $d = 26, 36$ и 46 нм. Это свидетельствует о том, что время задержки воспламенения должно быть меньше для более мелких частиц, что и подтверждается экспериментом.

По-видимому, еще большая вероятность появления атомарного алюминия должна наблюдаться при реагировании частиц с неоксидированной поверхностью. В этом случае вся энергия, выделяющаяся вследствие окисления поверхности и образования оксидного слоя, идет на плавление и испарение ядра из Al . При этом время прогрева ядра радиусом 10 нм, как показывают расчеты методами МД [39], составляет всего ≈ 40 пс.

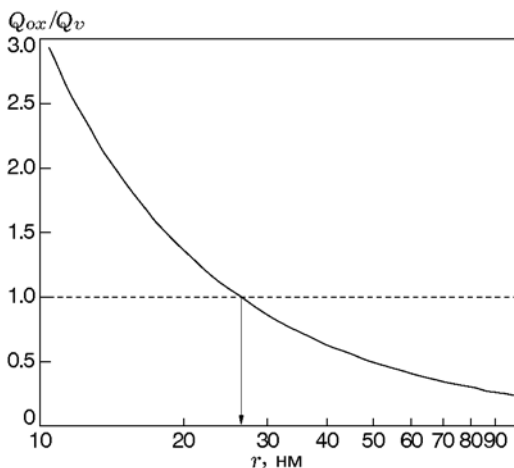


Рис. 5. Отношение теплоты, выделяющейся при образовании оксидного слоя, к теплоте испарения частицы в зависимости от радиуса неоксидированной частицы алюминия

Радиус частицы, при котором будет происходить ее газификация, можно оценить из условия равенства теплоты испарения материала частицы Q_v и количества тепла, выделяющегося при образовании оксидного слоя Q_{ox} . На рис. 5 показана зависимость отношения Q_{ox}/Q_v от радиуса частицы r . Видно, что при $r < 25$ нм частица должна газифицироваться вследствие окисления поверхности.

2. ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ВОЗДУХЕ

2.1. Горение одиночной частицы

Горению одиночных частиц алюминия посвящено значительное количество экспериментальных и теоретических работ. Достаточно хорошо изучено горение крупных частиц размером более 30 мкм, которые горят в диффузионном режиме. Согласно [40] время полного сгорания t_c частицы в диффузионном режиме пропорционально d^2 и не зависит от давления и температуры окружающего газообразного окислителя. Однако при горении частиц алюминия имеются отклонения от этого закона. Уже в [36] наблюдали зависимость $t_c \sim d^n$, где $n = 1.2 \div 1.5$, что значительно меньше $n = 2$. Для частиц диаметром менее 20 мкм показатель экспоненты может быть даже меньше единицы [14]. Были предложены различные объяснения этому эффекту: накопление оксида алюминия и образование так называемого оксидного колпачка на поверхности частицы, уменьшающего площадь поверхности частицы, с которой происходит испарение алюминия; переход в кинетический режим при уменьшении размера частицы в процессе горения; агломерация и фрагментация частиц. В [3] разработана двумерная нестационарная численная модель горения частицы алюминия, учитывающая кинетику химических реакций, диффузию, испарение, конденсацию оксида алюминия и его осаждение на частице. Модель справедлива для крупных частиц и показывает, что показатель степени в зависимости $t_c \sim d^n$ непостоянен и меняется от $n = 1.9$ для крупных частиц до $n = 1.2$ для мелких частиц.

В последние годы ведутся работы по исследованию горения более мелких частиц, в том числе и нанометрового размера. Для таких частиц значение n становится даже меньше единицы [41, 42]. Кроме того, наблюдается существенная зависимость скорости горения частиц

от давления [43], температуры [16] и типа окислителя [41]. Уже для частиц диаметром $d = 10$ мкм замечено сильное влияние давления на время горения [43]. В экспериментах на ударной трубе [16] показано, что время горения наночастиц алюминия ($d \approx 80$ нм) сокращается с уменьшением размера частиц, а также с увеличением температуры и давления.

2.2. Скорость ламинарного пламени при горении взвеси частиц

Значительное количество экспериментальных работ посвящено изучению горения взвеси частиц алюминия в воздухе и других газообразных окислителях. Характеристики пламени в таких смесях исследовались с помощью горелки Бунзена [44–46] и в свободно распространяющемся плоском пламени [42, 47–49]. При этом в экспериментах использовались в основном частицы микрометрового размера. Обнаружено, что скорость пламени увеличивается с ростом концентрации частиц алюминия в бедных смесях [44, 47], очень слабо зависит от их концентрации в богатых смесях [45, 46, 48] и уменьшается в очень богатых смесях [49].

Существенно меньше работ посвящено исследованию пламени в взвесьях более мелких частиц. В частности, горение наночастиц алюминия ($d \approx 250$ нм) в воздухе изучалось в [50]. Оказалось, что скорость распространения ламинарного пламени в богатых смесях не зависит от эквивалентного отношения топливо/окислитель ($\phi = 1 \div 4.5$) и составляет $u_n \approx 30$ см/с, что заметно больше скорости распространения пламени при горении микрочастиц диаметром $d \approx 5.4$ мкм ($u_n \approx 20 \div 25$ см/с) [45] и более чем в два раза выше, чем при горении частиц диаметром $d \approx 5 \div 8$ мкм ($u_n \approx 10 \div 15$ см/с) [46]. В [51] исследовалось горение микро- и наночастиц алюминия, замороженных в лед. Показано, что скорость горения подчиняется степенному закону от давления $r_b = ap^m$ ($m = 0.41 \div 0.51$). Толщина фронта горения больше в случае бимодального состава частиц.

В [42] изучались характеристики пламени при использовании алюминиевой пудры, содержащей микро- ($d = 5 \div 8$ мкм) и наночастицы ($d = 100$ нм) (до 30 % по массе). Наблюдения показали, что толщина пламени бимодальной смеси частиц намного шире, чем в случае частиц только микрометрового размера, а скорость

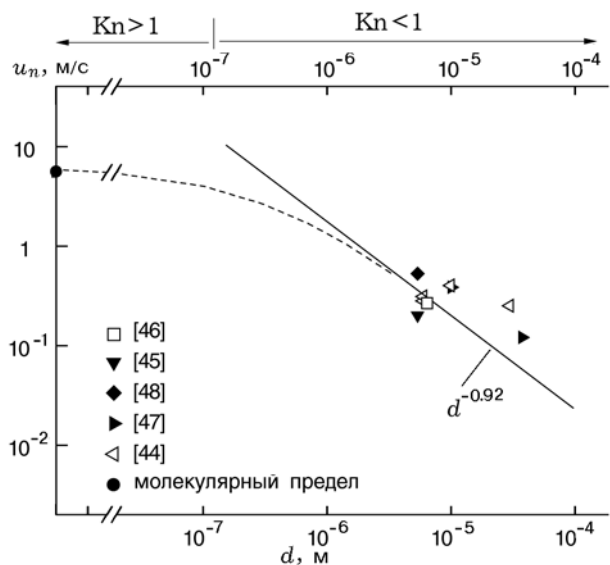


Рис. 6. Скорость распространения пламени как функция диаметра частиц при горении алюминия в воздухе:

символы — эксперимент, сплошная линия — вычисленная скорость пламени при $n = 0.92$, штриховая — прогнозируемая в [10] зависимость

пламени растет с увеличением доли частиц нанометрового размера в алюминиевой пудре. На рис. 6 показана зависимость $u_n(d)$, приведенная в [10]. Здесь также представлена граница по числу Кнудсена $Kn = 1$ ($Kn = \lambda/d$, где λ — длина свободного пробега молекул). В последние годы стали развивать модели распространения пламени в смесях, состоящих из частиц Al и газообразного окислителя [52].

2.3. Моделирование горения наночастиц алюминия в воздухе

Численный анализ воспламенения и горения наночастиц Al с учетом окисления в газовой фазе проведен в [10, 53]. Основная гипотеза, лежащая в основе моделей этих работ, состоит в том, что жидкий алюминий проникает в окружающую среду через трещины в оксидной пленке. Конечно, эта гипотеза требует не только теоретического (см., например, [38, 39]), но и экспериментального подтверждения. В обеих моделях предполагается, что жидкий алюминий переходит в газовую фазу в ходе реакции



В работе [10] для процесса (R1) авторы ввели константу скорости обратной реакции

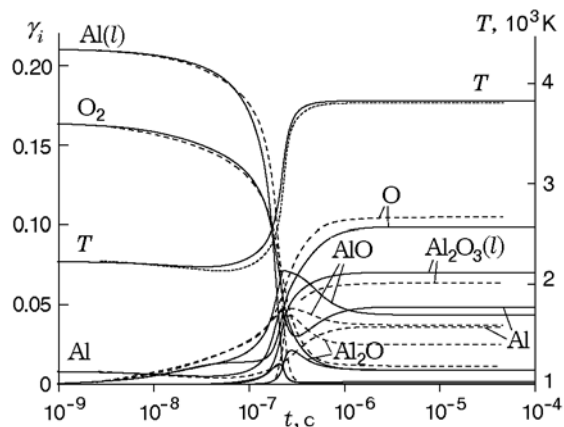


Рис. 7. Изменение молярной доли компонентов и температуры при воспламенении стехиометрической смеси Al(l)—воздух, рассчитанное по моделям [53] и [10] (сплошные и штриховые кривые) при $T_0 = 2300$ К, $p_0 = 1$ атм

$k_{-R1}(T) = 10^{14} \text{ c}^{-1}$. Константа скорости прямой реакции (R1) оценена в [53] в соответствии с термодинамикой. Процесс воспламенения как в [10], так и в [53] моделировался в адиабатическом реакторе постоянного давления. На рис. 7 представлены временные профили молярных долей компонентов и температуры, рассчитанные в [10] и [53] при воспламенении стехиометрической ($\phi = 1$) смеси Al(l)—воздух при начальной температуре $T_0 = 2300$ К и давлении $p_0 = 1$ атм. Предполагалось, что первоначально ($t = 0$) алюминий находится в жидкой фазе. Видно, что результаты расчета по обоим кинетическим моделям близки друг к другу. Некоторые различия наблюдаются для концентраций Al, AlO, Al₂O. Это, по-видимому, вызвано различием термодинамических свойств молекул Al₂O, используемых в моделях [10] и [53].

В [41] представлены экспериментальные данные по воспламенению оксидированных частиц Al размером 80 нм в смеси Al—O₂—Ar, полученные с помощью техники ударных труб. Воспламенение зарегистрировано при $T \geq 1200$ К и $p_0 = 7$ атм в ударной трубе с рабочим временем $1 \div 2$ мс. На рис. 8 показано изменение во времени температуры в стехиометрической смеси Al(l)—O₂—Ar при различных значениях начальной температуры, рассчитанное с использованием модели [53]. Видно, что модель предсказывает воспламенение при $t \approx 1$ мс и $T = 1100$ К, что близко к $T_{ign} = 1200$ К, наблюдаемой в [41].

На рис. 9 показаны пространственные про-

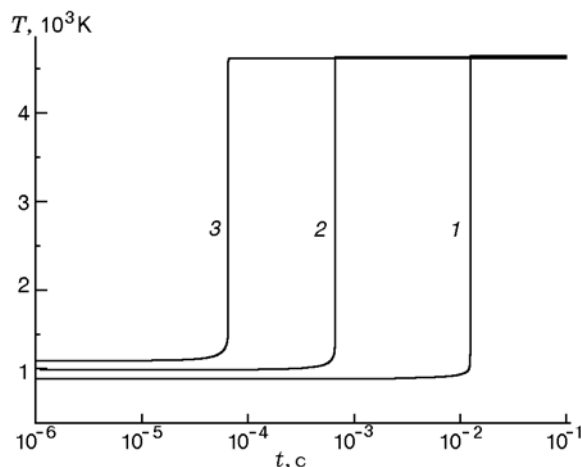


Рис. 8. Изменение температуры в смеси Al(l)—O₂—Ar (40 % O₂/60 % Ar) при $p_0 = 7$ атм и $T_0 = 1000, 1100$ и 1200 К (кривые 1–3 соответственно)

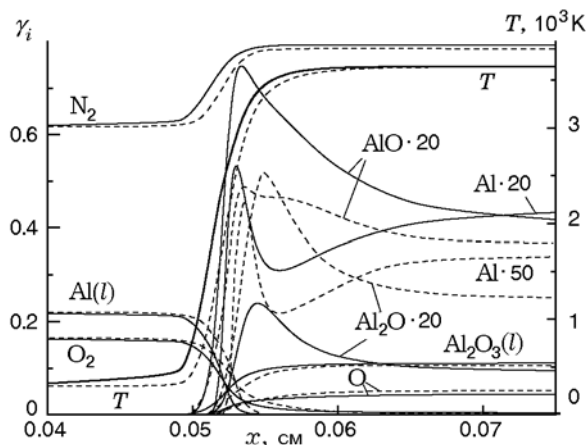


Рис. 9. Изменение концентраций компонентов и температуры в стехиометрическом ламинарном пламени в смеси Al(l)—воздух, рассчитанное с использованием моделей [53] и [10] (сплошные и штриховые линии) при $T_0 = 300$ К, $p_0 = 1$ атм

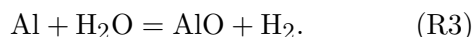
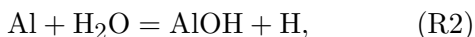
фили молярных долей компонентов и температуры в ламинарном пламени стехиометрической ($\phi = 1$) смеси Al(l)—воздух при атмосферном давлении, предсказанные кинетическими моделями [10] и [53]. И снова существует некоторое несоответствие между значениями молярных долей Al, AlO и Al₂O, рассчитанных по этим моделям. Однако значения скорости пламени, предсказанные ими, близки: $u_n = 5.8$ м/с [10] и $u_n = 5.6$ м/с [53]. Анализ чувствительности показал, что в обеих моделях [10] и [53] скорость u_n наиболее чувствительна к константе

скорости реакции $\text{Al} + \text{O}_2 = \text{AlO} + \text{O}$. Вторая важная реакция в модели [10] — $\text{Al}_2\text{O} = \text{AlO} + \text{Al}$, в то время как в модели [53] это реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_2 + \text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_2 = 2\text{AlO}$.

3. ГОРЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ВОДЯНОМ ПАРЕ

Водяной пар является сильным окислителем алюминия. При этом выделяется большое количество энергии. Кроме того, сгорание смеси $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию значительного количества молекулярного водорода, поэтому реакция Al с H_2O рассматривается как многообещающий метод производства водорода [54–56].

Моделированию газофазных химических процессов в системе $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ посвящено лишь несколько исследований [9, 15, 53]. В настоящее время во всех кинетических механизмах прямой процесс взаимодействия атомарного алюминия с молекулой H_2O является основной реакцией инициирования цепи. При этом в соответствии с данными [57] в кинетических механизмах [9, 15] этот процесс включает два канала:



Причем константа скорости канала (R2) при высокой температуре ($T \geq 1500$ К) в 15 раз меньше, чем константа скорости канала (R3). Однако недавние теоретические исследования [58, 59] показали, что основной канал взаимодействия алюминия с молекулой H_2O — реакция (R2), тогда как реакция (R3) является неэлементарной и ее константа скорости много меньше константы скорости канала (R2). В механизме [53] именно процесс (R2) с константой скорости из работы [59] является реакцией инициирования цепи. Кроме того, кинетический механизм [53] включает важные компоненты $\text{Al}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlO_2H и реакции с ними, которые исследовались теоретически в [60, 61]. Отметим, что эти компоненты включены также в термодинамический анализ состава продуктов сгорания в пламени предварительно перемешанной смеси $\text{Al}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$, выполненный в [62].

На рис. 10 показано изменение температуры стехиометрической смеси $\text{Al}(l)-\text{H}_2\text{O}$ при различных значениях T_0 , рассчитанное с

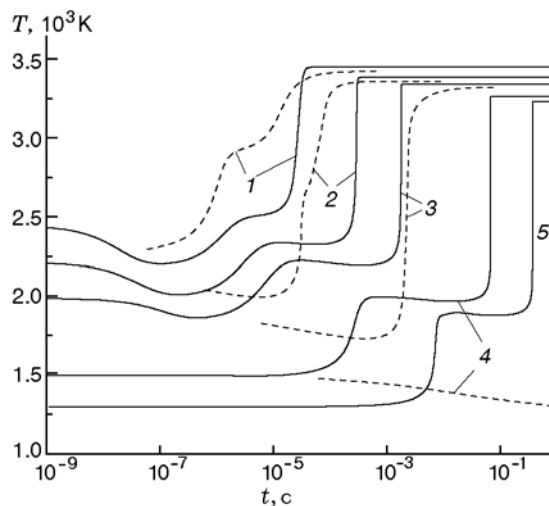


Рис. 10. Изменение температуры при воспламенении стехиометрической смеси $\text{Al}(l)-\text{H}_2\text{O}$, рассчитанное по моделям [53] и [15] (сплошные и штриховые кривые) при $T_0 = 2800, 2300, 2000, 1500$ и 1300 К (кривые 1–5 соответственно), $p_0 = 1$ атм

использованием механизмов [15] и [53]. Видно, что предсказания этих кинетических моделей значительно отличаются. При высокой начальной температуре ($T_0 \geq 2000$ К) модель [15] предсказывает меньшее значение задержки воспламенения, чем модель [53]. При более низкой температуре ситуация обратная. При $T_0 \approx 2000$ К поведение зависимости $\tau_{ind}(T_0)$, предсказанное обеими моделями, принципиально отличается. Кинетическая модель [15] после начального уменьшения температуры газа предсказывает ее непрерывный рост, в то время как модель [53] дает двухстадийный характер увеличения температуры, который сопровождается незначительным ее падением между стадиями роста. Кроме того, в соответствии с расчетами по модели [15] смесь не воспламеняется при $T_0 = 1500$ К, в то время как модель [53] предсказывает воспламенение с задержкой $\tau_{ind} = 0.1$ с при $T_0 = 1500$ К и с $\tau_{ind} \approx 0.4$ с даже при $T_0 = 1300$ К.

Следует подчеркнуть, что в работе [14] детектировали температуру воспламенения наночастиц Al диаметром $d = 24 \div 192$ нм в диапазоне $T_0 = 1325 \div 1360$ К. Низкотемпературное воспламенение частиц микронного размера в водяном паре также наблюдали в [63]. Модель [53] предсказывает воспламенение алюминия в водяном паре при $T \approx 1300$ К и атмосферном давлении, что близко к температуре воспламе-

нения, регистрируемой в экспериментах. В то же время при $T_0 \leq 1500$ К модель [15] вообще не дает воспламенения смеси $Al(l)-H_2O$ (см. рис. 10) и, следовательно, не описывает экспериментальные данные, полученные в [14].

Отличие предсказаний по моделям [15] и [53] объясняется различием реакций развития цепного процесса в смеси $Al(l)-H_2O$, и прежде всего реакций инициирования цепи. На рис. 11 показана схема развития цепного процесса в

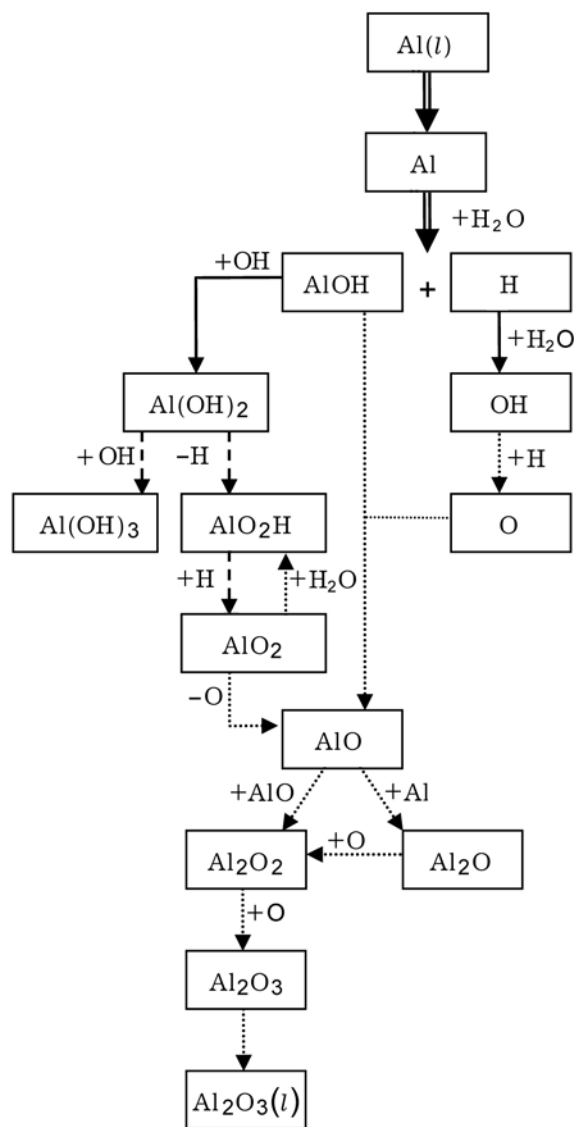


Рис. 11. Схема развития цепного процесса в смеси $Al(l)-H_2O$ согласно реакционному механизму [53]:

толстые, тонкие, штриховые и пунктирные стрелки обозначают реакции с различными скоростями в порядке уменьшения

смеси $Al-H_2O$ согласно реакционному механизму [53]. Каналом инициирования цепи является реакция $Al + H_2O = AlOH + H$. Она экзотермическая и сразу приводит к формированию активных атомов H, которые в ходе двух последовательных процессов $H + H_2O = H_2 + OH$ и $H + OH = H_2 + O$ дают радикал OH и атом O. С одной стороны, рекомбинация AlOH с OH приводит к формированию $Al(OH)_2$ и $Al(OH)_3$, а также AlO_2H в реакции $Al(OH)_2 = AlO_2H + H$. Эти компоненты долгоживущие и замедляют воспламенение. С другой стороны, атомы O реагируют с AlOH и H_2 , приводя к образованию AlO (и, как следствие, Al_2O_2 и Al_2O_3) и H_2O . Радикалы AlO формируются также в ходе реакции $AlOH + Al = AlO + AlH$. Эта реакция уменьшает скорость образования AlOH, $Al(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и AlO_2H . Концентрация водяного пара увеличивается вплоть до момента воспламенения, что стимулирует процесс окисления Al. Эти два противоположных фактора приводят к более длительной задержке воспламенения при высокой температуре и, напротив, к более быстрому воспламенению при низкой температуре по сравнению с моделью [15]. На рис. 12 показано изменение концентраций отдельных компонентов, рассчитанное по моделям [15] и [53].

Расчеты показали, что чем меньше начальная температура, тем выше концентрация молекулярного водорода в продуктах сгорания. Таким образом, чтобы произвести больше водорода при сгорании наночастиц алюминия в водяном паре, необходимо использовать частицы меньшего размера, что позволяет уменьшить температуру воспламенения. Различие в выходе H_2 при $T_0 = 1300$ и 2300 К достигает 25 %.

Поскольку равновесная температура в смеси $Al-воздух$ заметно выше, чем в смеси $Al-H_2O$, то и скорость пламени в первом случае должна быть больше. Этот вывод подтвержден расчетами [15, 53]. Однако реакционный механизм [53] обеспечивает более высокие значения u_n , чем механизм [15], в то время как значения конечной температуры смеси (T_e) в обеих моделях одинаковы (рис. 13). Различия в скорости пламени могут достигать 1.6 раза. Максимальное значение u_n , предсказанное моделью [53], реализуется при $\phi = 0.9$ и составляет $u_n = 1.66$ м/с при $T_0 = 800$ К и $p_0 = 1$ атм. Анализ чувствительности показал, что величина u_n наиболее чувствительна к константам

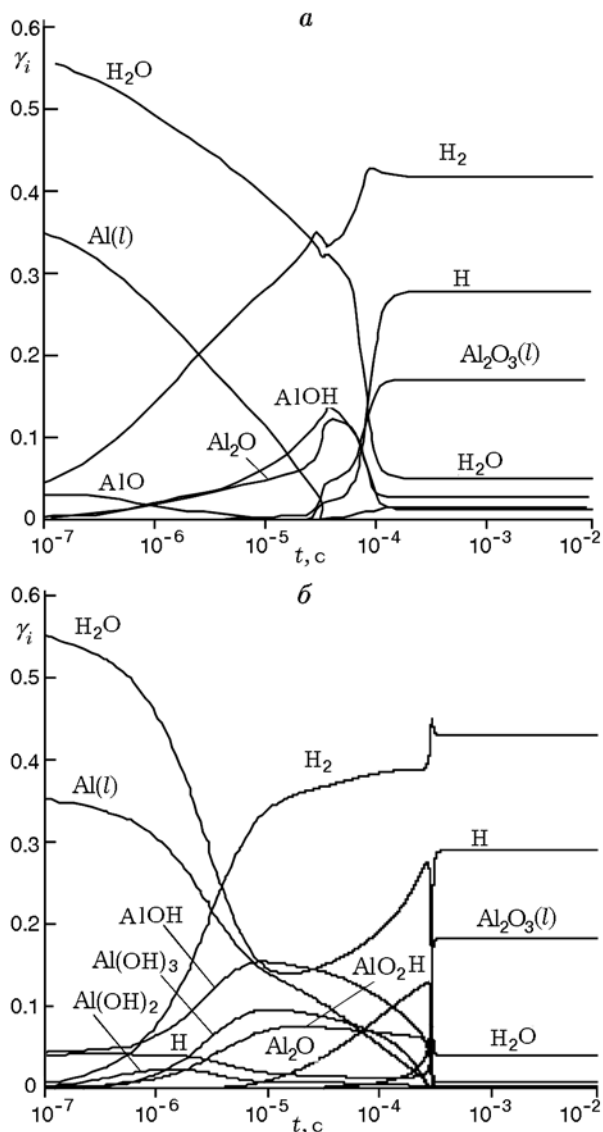


Рис. 12. Изменение концентраций компонентов при воспламенении стехиометрической смеси $\text{Al}(l)\text{—H}_2\text{O}$, рассчитанное по моделям [15] (а) и [53] (б) при $T_0 = 2300\text{ K}$, $p_0 = 1\text{ атм}$

скоростей реакций $\text{AlH} + \text{H} = \text{Al} + \text{H}$, $\text{Al} + \text{H} + \text{M} = \text{AlH} + \text{M}$ и $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH} + \text{H}$, которые отличаются в моделях [15] и [53].

К сожалению, до сих пор нет экспериментальных данных по скорости распространения ламинарного пламени в смеси водяного пара с частицами Al различных размеров. Скорость u_n была измерена только для взвеси алюминиевых наночастиц ($d = 38\text{ нм}$) в жидкой воде [64]. При $p_0 = 100\text{ атм}$ скорость пламени составила $5.5 \div 8.5\text{ м/с}$. Модель [53] предсказывает $u_n = 8.9\text{ м/с}$ при таком же давлении и

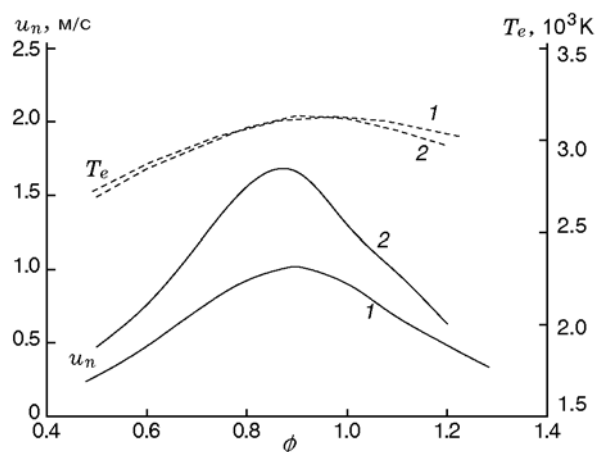


Рис. 13. Скорость пламени и конечная температура (сплошные и штриховые линии) в зависимости от отношения топливо/окислитель ϕ в смеси $\text{Al}(l)\text{—H}_2\text{O}$, рассчитанные по моделям [15] и [53] (кривые 1 и 2 соответственно) при $T_0 = 800\text{ K}$ и $p_0 = 1\text{ атм}$

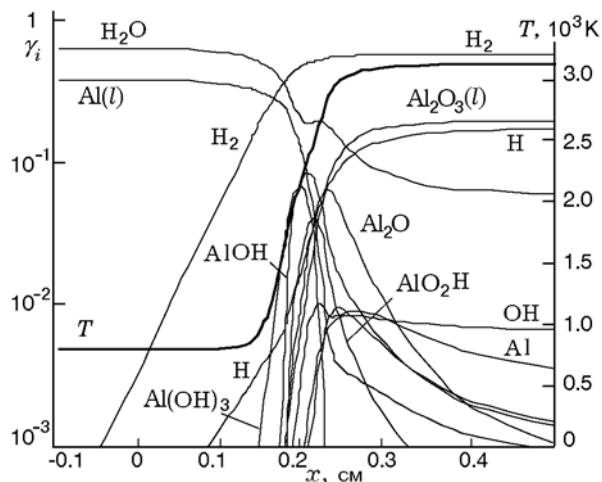


Рис. 14. Изменение молярных долей компонентов и температуры в ламинарном пламени смеси $\text{Al}(l)\text{—H}_2\text{O}$, предсказанное моделью [53] при $T_0 = 800\text{ K}$, $p_0 = 1\text{ атм}$, $\phi = 0.9$

$T_0 = 830\text{ K}$. Это значение находится в разумном соответствии с экспериментальными данными, хотя можно говорить лишь о качественном согласии, поскольку невозможно достаточно точно смоделировать условия эксперимента.

Из графика изменения молярных долей компонентов и температуры в области фронта пламени в смеси $\text{Al}(l)\text{—H}_2\text{O}$ с $\phi = 0.9$ (рис. 14) видно, что основные продукты сгорания — это H_2 и жидкий Al_2O_3 . При этом молярная доля молекулярного водорода в продуктах сгорания

составляет $\gamma_{\text{H}_2} = 0.55$, а доля Al_2O_3 в жидкой фазе намного меньше ($\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.2$). Третий компонент с высокой концентрацией — атомный водород ($\gamma_{\text{H}} = 0.15$). Его большая концентрация в продуктах сгорания обусловлена высокой конечной температурой ($T_e = 3250$ К). Концентрации других компонентов смеси намного меньше.

4. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ТОПЛИВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ И НАНОЧАСТИЦ АЛ

Изучение горения композитных топлив из углеводородов и наноалюминия началось сравнительно недавно, всего несколько лет назад, но уже первые результаты указывают перспективность этого нового направления. Первые экспериментальные исследования показали, что введение даже небольшого количества наночастиц Al в жидкие углеводородные топлива: *n*-декан [65], дизельное топливо [66], авиационный керосин и спирт [67] — интенсифицирует окисление самих углеводородов. Так, при исследовании в работе [68] горения комбинированного топлива, состоящего из биотоплива (этанол) и окисдрованных наночастиц алюминия размером 50 нм, установлено, что при добавлении небольшой объемной доли нано-Al ($1 \div 3$ %) выделение тепла при горении такого топлива в воздухе не увеличивается. Однако при большей доле наночастиц в смеси ($5 \div 10$ %) объемное выделение тепла возрастает от 5.8 до 15.3 % и изменяется практически линейно. В [66] показано, что добавка небольшого количества (объемная доля 0.1 и 0.5 %) наночастиц алюминия ($d = 15$ и 50 нм) в дизельное топливо приводит к улучшению воспламеняемости топливовоздушной смеси по сравнению с базовым топливом.

Горение капель жидких углеводородов (*n*-декан и этанол) с добавками нано- ($d = 80$ нм) и микрочастиц ($d = 5$ мкм) алюминия изучалось в [69]. Выявлено пять стадий горения капли, содержащей *n*-декан и наночастицы алюминия: нагрев, классическое горение жидкой капли, микровзрывы, surfactant flame, горение алюминия. При той же концентрации алюминия в углеводородном топливе, но при использовании микрочастиц наблюдались только три первые стадии, причем микровзрывы происходили позже, но с большей интенсивностью и значительной фрагментацией первичных капель, чем в случае наночастиц. Различное пове-

дения горения микро- и наночастиц в суспензии авторы связывают с различной структурой агломератов, образующихся во время испарения и горения капли. В первом случае образуются плотноупакованные, с непроницаемой оксидной пленкой агрегаты, во втором — пористые, более однородные образования сферической формы. Результаты экспериментов также показали, что суспензии на основе этанола стабильнее, чем на основе *n*-декана, из-за способности этанола образовывать гелеобразную структуру вокруг частицы повышенной вязкости. В этом плане этанол является хорошим кандидатом в качестве жидкого углеводородного топлива (к тому же возобновляемого) для смешения с энергетическими частицами нанометрового размера, особенно в свете того, что сам по себе этанол обладает заметно меньшей теплотворной способностью по сравнению с предельными углеводородами. Что касается характеристик горения в суспензии этанол/нано-Al, микровзрывы наблюдаются еще до воспламенения капли, что обусловлено высокой летучестью (испаряемостью) этанола. Фрагментация капель происходит чаще и с большей интенсивностью из-за существенного различия температур кипения этанола и частиц Al. Поэтому большее количество частиц алюминия сгорает полностью в стадии классического горения жидкой капли и в стадии микровзрывов.

В работе [67] в аэрозольной машине быстрого сжатия исследовалось влияние добавок наночастиц алюминия ($d = 50$ нм) на задержку воспламенения жидких топлив — этанола и JP-8. Время задержки воспламенения измерялось для чистого углеводородного топлива и топлива с наночастицами Al при $T = 772 \div 830$ К и $p = 12 \div 28$ бар в момент полного сжатия. Обнаружено, что добавление 2 % (по массе) частиц Al сокращает время задержки воспламенения этанола и JP-8 на 32 и 50 % соответственно. Быстрее происходит и выделение тепла при начальной температуре смеси, меньшей 804 К. Авторы работы [67] предположили, что добавление наночастиц алюминия в жидкое топливо вызывает увеличение теплопроводности капель, в результате чего они быстрее испаряются и, следовательно, воспламеняются. Однако непонятно, вызвано ли уменьшение времени индукции воспламенением паров топлива или воспламенением наночастиц алюминия.

Практически одновременно с этими рабо-

тами в [70] на основе численных расчетов с использованием созданной кинетической модели процессов окисления в смеси $\text{Al}-\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{N}_2$ было показано, что введение неокисленных частиц Al нанометрового размера в смесь CH_4 —воздух приводит к значительному (в десятки раз) уменьшению времени индукции и снижению температуры воспламенения.

Для понимания механизмов, ответственных за интенсификацию процессов воспламенения и горения углеводородных топлив, содержащих наночастицы Al , необходимо построить новые механизмы, которые позволили бы выявить все основные закономерности развития цепного процесса в таких системах. Следует отметить, что попытки построить такие механизмы для описания химических процессов в элементной системе $\text{Al}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ предпринимались еще в середине 2000-х годов с целью построения моделей парофазного горения твердых топлив, которые наряду с Al содержат и углеводороды [3, 71]. Однако эти механизмы нельзя признать полными, поскольку они не включают значительный набор реакций Al с C - и H -содержащими компонентами и многими интермедиатами.

В последние годы на основе *ab initio* расчетов был проведен анализ возможных каналов реакций в смеси $\text{Al}-\text{CH}_4-\text{O}_2$ и определены константы скоростей этих каналов, а также термодинамические свойства различных соединений, образующихся в этих реакциях [61]. Полученные данные являются хорошей основой для построения более детальной и приближенной к реальности кинетической модели для описания газофазного горения в системе $\text{Al}-\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$. В таблице представлены реакции с Al -содержащими компонентами, включенные в данную модель, и константы скоростей реакций в прямом направлении. Константы скоростей обратных реакций можно рассчитать на основе принципа детального равновесия с использованием термодинамических данных [61].

С использованием этой модели был проведен анализ особенностей воспламенения композитного топлива, состоящего из метана и наночастиц Al . При этом в соответствии с результатами работы [38] предполагалось, что вследствие окисления поверхности мелких частиц Al с $d \leq 50$ нм и последующей деформации и даже разрыва оксидного слоя в газовую фазу попадают кластеры Al . Эти кластеры очень быстро

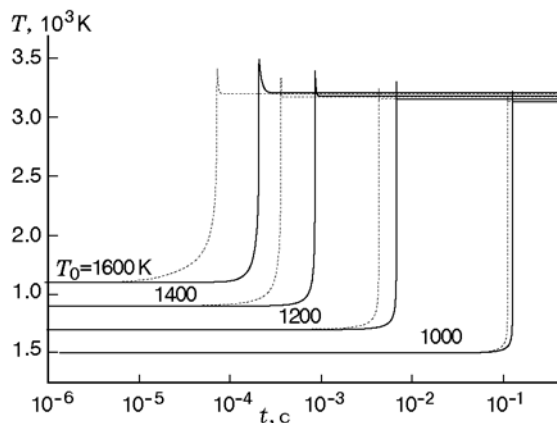
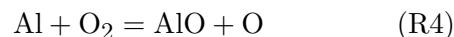


Рис. 15. Изменение температуры при воспламенении стехиометрической смеси CH_4-O_2 с добавкой 2.5 % по массе частиц Al (сплошные линии) и без этой добавки (пунктирные линии) при $p_0 = 1$ атм и различных значениях T_0

атомизируются, и Al вступает в реакцию в газовой фазе. Скорость атомизации рассматривалась как скорость реакции, которая определялась на основе принципа детального равновесия по константе скорости обратного процесса $\text{Al}(g) \rightarrow \text{Al}(l)$, которая в соответствии с [10] взята равной 10^{14} с^{-1} .

На рис. 15 показано изменение температуры реагирующей смеси $\text{Al}-\text{CH}_4-\text{O}_2$ с $\phi = 1$ при 2.5%-м (по массе) содержании Al в топливе и разных значениях начальной температуры T_0 в адиабатическом реакторе при $p = \text{const}$. Видно, что при $T_0 > 1200$ К время задержки воспламенения (время индукции) t_{ind} в смеси, содержащей Al , заметно меньше, чем в метанокислородной смеси, причем различие увеличивается с ростом T_0 . Такая же тенденция проявляется и при большей концентрации Al в топливе, и чем больше содержание алюминия в смеси, тем сильнее изменение t_{ind} . Это иллюстрирует рис. 16, на котором дана зависимость времени индукции от начальной температуры в стехиометрической смеси $\text{Al}-\text{CH}_4-\text{O}_2$ при различном содержании Al .

Ускорение процесса воспламенения при введении Al в метан обусловлено тем, что при взаимодействии композитного топлива $\text{Al}-\text{CH}_4$ с кислородом сначала в реакцию вступает газообразный Al :



— с образованием химически очень активных радикалов AlO и атомов O . Затем уже атомы

Реакции с участием Al-содержащих компонентов
и коэффициенты для вычисления констант скоростей реакций (см³, моль, с, К)

№ п/п	Реакция	$k_+, (\text{см}^3/\text{моль})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$			Источник
		A	n	E _a	
1	Al + O + M = AlO + M O ₂ /1.1/ H ₂ O/2.8/ H ₂ /1.1	3 · 10 ¹⁷	-1	0	[9]
2	Al + O ₂ = AlO + O	2.31 · 10 ¹³	0.17	0	[61]
3	AlO + O ₂ = AlO ₂ + O	7.12 · 10 ¹²	0.5	13 150	[61]
4	AlO ₂ (+M) = AlO + O(+M) ^a $F_c = 0.5$	k_∞ k_0 1 · 10 ¹⁵ 9.11 · 10 ¹²	0 0.5	44 564.6 47 710	[9] Оценка
5	Al ₂ O = AlO + Al	1 · 10 ¹⁵	0	67 035.7	[9]
6	Al ₂ O ₃ = Al ₂ O ₂ + O	3 · 10 ¹⁵	0	49 144.4	[9]
7	Al ₂ O ₃ = AlO ₂ + AlO	3 · 10 ¹⁵	0	63 915.4	[9]
8	Al ₂ O ₂ (+M) = AlO + AlO(+M) ^a $F_c = 0.5$	k_∞ k_0 1 · 10 ¹⁵ 1.1 · 10 ¹³	0 0.5	59 335.7 62 670	[9] Оценка
9	Al ₂ O ₂ (+M) = Al + AlO ₂ (+M) ^a $F_c = 0.5$	k_∞ k_0 1 · 10 ¹⁵ 1.1 · 10 ¹³	0 0.5	74 937.1 75 682	[9] Оценка
10	Al ₂ O ₂ (+M) = Al ₂ O + O(+M) ^a $F_c = 0.5$	k_∞ k_0 1 · 10 ¹⁵ 1.1 · 10 ¹³	0 0.5	52 466 59 132	[9] Оценка
11	Al + H ₂ O = AlOH + H	1.96 · 10 ¹⁴ 2.78 · 10 ⁶	-0.09 2.06	3 744 438	[59]
12	Al + 2H ₂ O = Al(OH) ₂ + H ₂	1.16 · 10 ¹⁵	0.5	0	[72], оценка
13	Al + 2H ₂ O = AlOH + H + H ₂ O	1.16 · 10 ¹⁵	0.5	1 260	[72], оценка
14	Al + HO ₂ = AlO + OH	1.33 · 10 ¹³	0.17	0	[61]
15	Al + HO ₂ = AlH + O ₂	1.33 · 10 ¹³	0.17	0	[61]
16	AlO + H + M = AlOH + M	1.99 · 10 ¹⁵	0.5	0	[61]
17	Al + OH + M = AlOH + M	2.16 · 10 ¹⁵	0.5	0	[61]
18	AlOH + H = AlO + H ₂	2.66 · 10 ⁸	0.82	7 844	[59]
19	Al + H + M = AlH + M	9.43 · 10 ¹⁴	0.5	0	[53]
20	AlH ₂ (+M) = AlH + H(+M) ^a $F_c = -4.1 \exp(-T/21.6) + 5.1 \exp(-T/493) + \exp(-942/T)$	k_∞ k_0 1.46 · 10 ¹⁵ 9.68 · 10 ¹⁴	0 0	23 376 19 962	[73]
21	AlH ₃ (+M) = AlH + H ₂ (+M) ^a $F_c = 0.94 \exp(-T/885) + 0.06 \exp(-T/552) + \exp(-3 807/T)$	k_∞ k_0 1.48 · 10 ¹³ 1.01 · 10 ¹⁵	0 0	30 756 27 089	[73]
22	AlH + H = Al + H ₂	7.15 · 10 ¹³	0.17	0	[53]
23	AlH ₂ + H = AlH + H ₂	2.00 · 10 ¹³	0	0	[73]
24	AlH ₃ + H = AlH ₂ + H ₂	4.75 · 10 ⁹	1.5	0	[73]
25	AlOH + O = AlO + OH	7.53 · 10 ¹²	0.5	4 450	[61]

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	$k_+, (\text{см}^3/\text{моль})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$			Источник
		A	n	E_a	
26	$\text{AlO} + \text{OH} + \text{M} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{M}$	$2.62 \cdot 10^{15}$	0.5	0	[61]
27	$\text{AlO} + \text{AlH} = \text{AlOH} + \text{Al}$	$2.54 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[53]
28	$\text{AlO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{M}$	$2.19 \cdot 10^{15}$	0.5	0	[61]
29	$\text{AlOH} + \text{O} + \text{M} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{M}$	$2.94 \cdot 10^{15}$	0.5	0	[61]
30	$\text{AlO} + \text{HO}_2 = \text{AlOH} + \text{O}_2$	$2.19 \cdot 10^{14}$	-0.08	-35	[61]
31	$\text{AlOH} + \text{HO}_2 = \text{AlO}_2\text{H} + \text{OH}$	$3.76 \cdot 10^{13}$	0.14	0	[61]
32	$\text{AlO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{OH}$	$2.63 \cdot 10^2$	3.26	3430	[61]
33	$\text{AlO}_2 + \text{H}_2 = \text{AlO}_2\text{H} + \text{H}$	$4.62 \cdot 10^{10}$	1.39	2940	[61]
34	$\text{AlO}_2 + \text{OH} = \text{AlO}_2\text{H} + \text{O}$	$2.57 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[61]
35	$\text{AlO}_2\text{H} + \text{O} = \text{AlOH} + \text{O}_2$	$2.14 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[61]
36	$\text{AlO}_2\text{H} + \text{H} = \text{Al}(\text{OH})_2$	$7.39 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[61]
37	$\text{AlOH} + \text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_2$	$2.48 \cdot 10^{13}$	0.16	-23	[61]
38	$\text{Al}(\text{OH})_2 + \text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3$	$2.54 \cdot 10^{13}$	0.15	-48	[61]
39	$\text{Al} + \text{CO}_2 = \text{AlO} + \text{CO}$	$7.31 \cdot 10^{12}$	0.5	7470	[61]
40	$\text{Al} + \text{HCO} = \text{AlH} + \text{CO}$	$2.74 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[61]
41	$\text{AlO} + \text{CO}_2 = \text{AlO}_2 + \text{CO}$	$7.15 \cdot 10^{12}$	0.5	15600	[61]
42	$\text{AlO} + \text{CH}_4 = \text{AlOH} + \text{CH}_3$	$5.78 \cdot 10^{-15}$	7.96	-2468	[74]
43	$\text{AlO} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{AlOH} + \text{C}_2\text{H}_3$	$1.4 \cdot 10^6$	2.46	2800	[61]
44	$\text{Al}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3 + \text{M} = \text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{M}$	$7.04 \cdot 10^{15}$	0.5	0	Оценка
45	$\text{Al} + \text{CH}_3 + \text{M} = \text{AlCH}_3 + \text{M}$	$3.8 \cdot 10^{15}$	0.5	0	[61]
46	$\text{AlH} + \text{CH}_2 + \text{M} = \text{AlCH}_3 + \text{M}$	$1.76 \cdot 10^{15}$	0.5	0	[61]
47	$\text{AlCH}_3 + \text{O} = \text{AlO} + \text{CH}_3$	$2.31 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[61]
48	$\text{AlCH}_3 + \text{O} = \text{Al} + \text{CH}_3\text{O}$	$3.27 \cdot 10^{12}$	0.5	6500	Оценка
49	$\text{AlCH}_3 + \text{O} = \text{AlCH}_2 + \text{OH}$	$3.27 \cdot 10^{12}$	0.5	0	—//—
50	$\text{AlCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{Al}(\text{CH}_3)_2$	$3.48 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[61]
51	$\text{AlCH}_3 + \text{O}_2 = \text{AlO}_2 + \text{CH}_3$	$4.76 \cdot 10^{12}$	0.5	6200	Оценка
52	$\text{AlCH}_3 + \text{OH} = \text{AlOH} + \text{CH}_3$	$2.6 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[61]
53	$\text{AlCH}_3 + \text{H} = \text{Al} + \text{CH}_4$	$7.47 \cdot 10^{13}$	0.17	0	[61]
54	$\text{AlH} + \text{CH}_3 = \text{Al} + \text{CH}_4$	$4.33 \cdot 10^6$	2.71	1760	[61]
55	$\text{AlCH}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{AlCH}_3 + \text{M}$	$3.26 \cdot 10^{15}$	0.5	0	Оценка
56	$\text{Al} + \text{CH}_2 + \text{M} = \text{AlCH}_2 + \text{M}$	$5.25 \cdot 10^{15}$	0.5	0	—//—
57	$\text{AlCH} + \text{H} + \text{M} = \text{AlCH}_2 + \text{M}$	$2.81 \cdot 10^{15}$	0.5	0	—//—
58	$\text{Al} + \text{CH} + \text{M} = \text{AlCH} + \text{M}$	$3.14 \cdot 10^{15}$	0.5	0	—//—
59	$\text{AlO}_2 + \text{CH}_4 = \text{AlO}_2\text{H} + \text{CH}_3$	$4.77 \cdot 10^8$	2.03	740	[61]

Продолжение таблицы

№ п/п	Реакция	$k_+, (\text{см}^3/\text{моль})^{n-1} \cdot \text{с}^{-1}$			Источник
		A	n	E_a	
60	$\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{AlH} + \text{C}_2\text{H}_5$	$2.74 \cdot 10^8$	1.99	14 730	[61]
61	$\text{Al} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{AlCH}_3 + \text{CH}_3$	$7.64 \cdot 10^7$	2.38	25 030	[61]
62	$\text{Al} + \text{CH}_2\text{O} = \text{AlH} + \text{HCO}$	$2.6 \cdot 10^6$	2.27	2 674	[61]
63	$\text{AlO} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{AlOH} + \text{C}_2\text{H}_5$	$3.63 \cdot 10^5$	2.42	1 910	[61]
64	$\text{AlO} + \text{CH}_2\text{O} = \text{AlOH} + \text{HCO}$	$1.61 \cdot 10^{14}$	-0.06	-42	[61]
65	$\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3(l)$	$1 \cdot 10^{14}$	0	0	[10]
66	$\text{Al} = \text{Al}(l)$	$1 \cdot 10^{14}$	0	0	[10]

^a k_0 и k_∞ — константы скорости реакции в пределе низких и высоких давлений. Константа скорости рассчитывается по формуле Трое через k_0 , k_∞ и F_c .

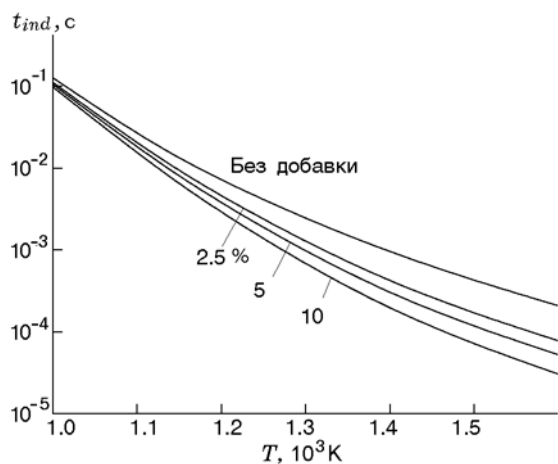
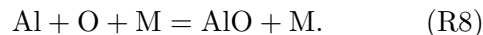
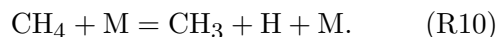
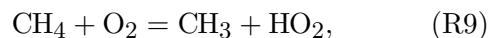


Рис. 16. Время задержки воспламенения стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$ при различных добавках в нее частиц Al (от массы топлива) в зависимости от начальной температуры смеси при $p_0 = 1$ атм

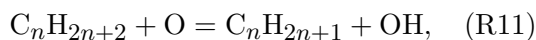


При низкой температуре (≤ 1000 К) и давлении выше атмосферного, скорость реакции (R8) больше или равна скорости реакций (R5), (R6). В этих условиях добавление наночастиц алюминия к метану не должно приводить к ускорению цепных реакций и сокращению времени индукции.

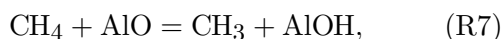
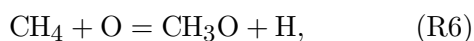
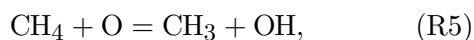
Однако при высокой температуре ($T_0 > 1200$ К) ситуация меняется на противоположную, и скорость образования активных атомов в реакции инициирования цепи (R4) становится больше скорости их убыли в реакции обрыва цепи (R8). В этом случае добавка наночастиц Al к метану будет ускорять окисление метана. На рис. 17 показаны схемы развития цепного механизма в смесях Al— $\text{CH}_4\text{—O}_2$ (воздух) и $\text{CH}_4\text{—O}_2$ (воздух). Видно, что в обычной метанокислородной смеси цепной процесс инициируется реакциями



При достаточно низкой температуре ($T_0 \leq 1400$ К) реакция (R9) доминирует, но ее скорость всегда меньше скорости реакции (R4). По-видимому, аналогично процессу окисления метана с добавкой наночастиц алюминия происходит и окисление других композитных топлив, содержащих углеводороды и наночастицы Al. Для таких топлив появление атомов O и радикалов AlO в реакции типа (R4) приводит к следующим реакциям:



кислорода и оксида алюминия реагируют с CH_4 в реакциях разветвления цепи:



в результате чего в системе образуются атомы H и радикалы OH, CH_3 , CH_2O , являющиеся носителями цепного механизма при окислении метана.

Однако, кроме реакций (R4)–(R7) в смеси протекает и реакция обрыва цепи

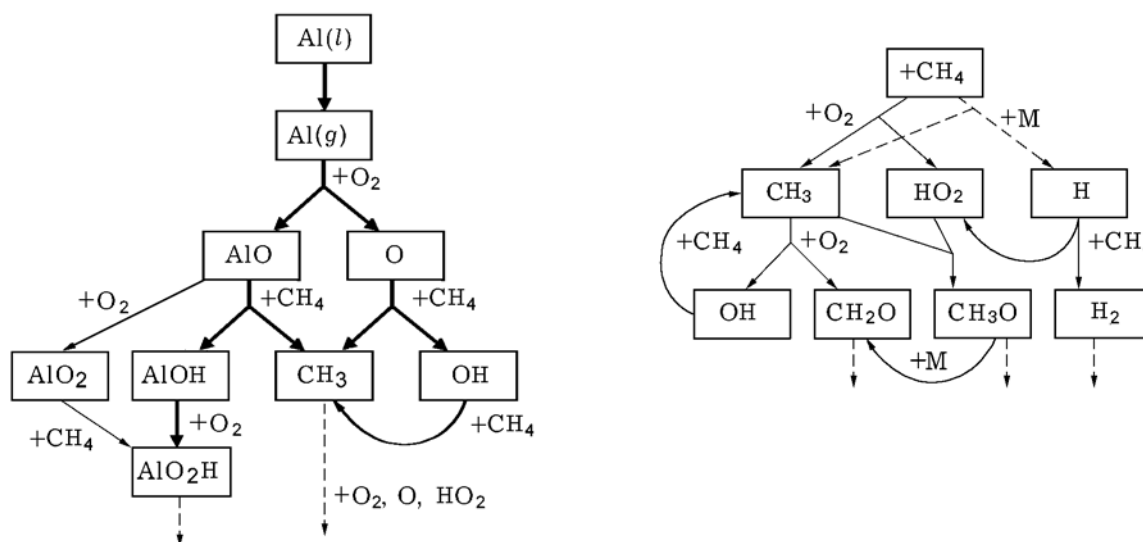
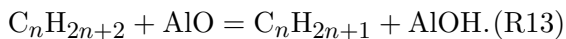


Рис. 17. Схемы развития цепного механизма в смесях Al—CH₄—O₂ и CH₄—O₂:

толстые, тонкие и штриховые стрелки обозначают реакции с различными скоростями в порядке уменьшения



Далее алкильные радикалы C_nH_{2n+1} начинают реагировать с активными частицами O, H, OH с образованием алкенов C_nH_{2n} и цепной процесс развивается по обычному пути. Это объясняет, почему добавление даже небольшого количества наночастиц Al к *n*-додекану [65], спирту и керосину JP-8 [67] вызывает сокращение периода индукции (задержки воспламенения).

Как было показано выше, введение наночастиц Al определенного размера, $r \leq 25$ нм, интенсифицирует наработку активных атомов и радикалов O, H, OH, CH₃ в углеводородно-кислородных (воздушных) смесях. Поэтому можно ожидать, что углеводородные топлива, содержащие такие частицы, будут обладать и более высокой скоростью распространения пламени вследствие увеличения скорости диффузии активных компонентов — носителей цепи из горячей зоны пламени (за фронтом) в холодную (перед фронтом). Расчеты подтвердили это предположение. На рис. 18 дана зависимость скорости распространения ламинарного пламени u_n в смеси Al—CH₄—O₂ от эквивалентного соотношения топливо/окислитель ϕ

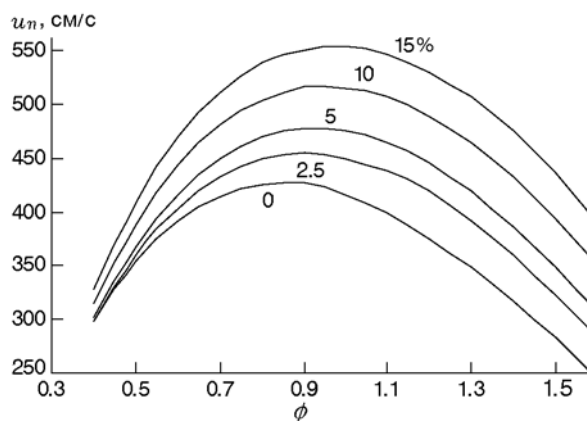


Рис. 18. Скорость ламинарного пламени u_n в смеси CH₄—O₂ при различных добавках в нее частиц Al (от массы топлива) в зависимости от эквивалентного отношения метан/кислород ϕ при $T_0 = 500$ К и $p_0 = 1$ атм

при различном содержании Al в топливе. Видно, что добавление 10 % Al к стехиометрической смеси метана с воздухом приводит к увеличению u_n на 23 %. В бедной смеси рост u_n заметно меньше, в богатой, наоборот, больше. Таким образом, введение неокислированных частиц Al нанометрового размера в углеводородные топлива может привести не только к сокращению времени задержки воспламенения, но и к ускорению горения. Ускорение обусловлено увеличением скорости диффузии ак-

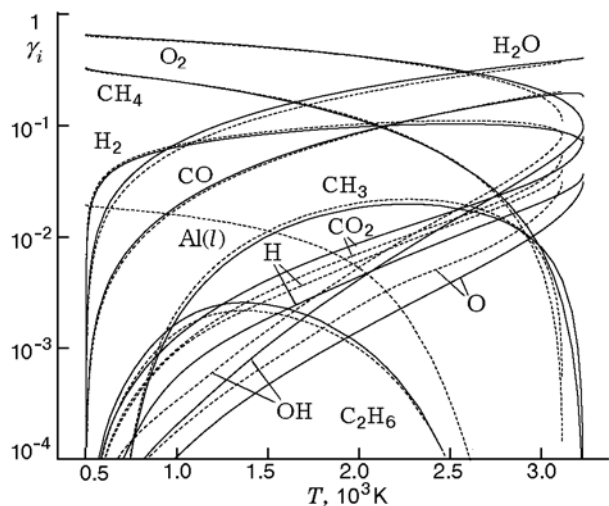


Рис. 19. Изменение молярных долей компонентов в зависимости от температуры во фронте пламени в смеси CH_4-O_2 без добавки Al и с добавкой 10 % Al (от массы топлива) (сплошные и штриховые линии соответственно)

тивных радикалов (в основном атомов H) из горячей зоны пламени в холодную (растет градиент концентраций атомов H, O и радикалов OH) при добавлении наночастиц Al в топливо. Это иллюстрирует рис. 19, на котором показано изменение молярных долей различных компонентов в зависимости от температуры во фронте пламени в смеси, содержащей Al, и в чистой метанокислородной смеси.

Недавно в [75, 76] были выполнены эксперименты по исследованию температуры при

диффузионном горении *n*-декана и специально приготовленного композитного топлива, состоящего из *n*-декана и 2.5 % (по массе) неоксидированных частиц Al диаметром 20 нм. Измерения показали, что на одном и том же расстоянии *z* от среза горелки как в центральной области пламени ($x = 0.5$ мм), так и в области фронта ($x = 2$ мм) температура продуктов сгорания существенно (на 250 ÷ 300 К) выше при использовании композитного топлива. Это иллюстрирует рис. 20, заимствованный из [75]. Отметим, что увеличение температуры в данном случае обусловлено как раз ускорением процесса горения, а не изменением термодинамических свойств топлива и увеличением равновесной температуры продуктов сгорания из-за присутствия Al в смеси. Если бы такого ускорения не было, то температура продуктов сгорания композитного топлива с 2.5 % наночастиц Al увеличилась бы на несколько градусов по сравнению с горением чистого декана.

В заключение этого параграфа кратко остановимся еще на одном важном направлении, связанном с горением композитных топлив, содержащих наночастицы Al, — высокотемпературном синтезе наночастиц из карбидов и нитридов алюминия. В результате этого процесса в продуктах сгорания могут формироваться кластеры с общей химической формулой Al_nC_m и Al_nN_m . Среди таких кластеров можно ожидать существование изомерных форм с существенно различающимися физическими свойствами (поляризуемость, дипольный момент, теплоемкость, энтальпия образо-

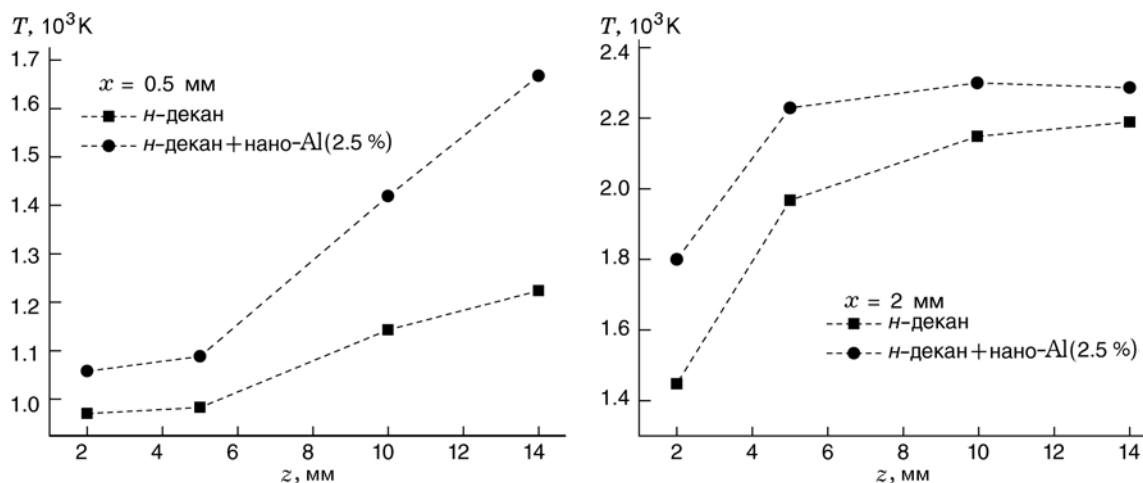


Рис. 20. Изменение температуры газа на расстояниях $x = 0.5$ и 2 мм от оси пламени в системе $n-C_{10}H_{22}-N_2-O_2$ без добавки наночастиц Al и с добавкой 2.5 % этих частиц, $p_0 = 1$ атм

вания, магнитный момент и др.), которые могут найти широкое применение в электронике, медицине, энергетике и электротехнической промышленности, производстве сверхпрочных материалов. Некоторые кластеры могут быть использованы при создании новых высокоэнергетических топлив. Это направление развивается лишь с недавнего времени, но уже появились первые интересные результаты. Однако анализ этих результатов выходит за рамки данной статьи и требует специального рассмотрения.

5. ФОРМИРОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ

Особенностью горения частиц легких металлов, включая Al, в воздухе или в смеси с другими окислителями, например H_2O , CO_2 , N_2O , O_3 и т. д., является образование в продуктах сгорания конденсированной фазы (к-фазы), состоящей из частиц оксидов металлов. Поэтому все модели, предназначенные для описания горения как собственно частиц Al, так и композитных топлив, содержащих эти частицы, должны включать блок, описывающий формирование к-фазы. При горении смесей, содержащих частицы Al, оксиды которых (в частности Al_2O_3) имеют низкую упругость паров, в продуктах сгорания может реализовываться очень высокое пересыщение S , определяемое как отношение парциального давления паров конденсируемого компонента к давлению насыщенного пара этого компонента смеси. При этом становится невозможным использование классической теории нуклеации Френкеля — Зельдовича [77], поскольку ее применение приводит в этих случаях к ошибочным результатам.

На рис. 21 показаны рассчитанные значения степени пересыщения S для Al_2O_3 в продуктах сгорания смеси Al— H_2O —Ar (без учета образования к-фазы) при атмосферном давлении в зависимости от коэффициента избытка паров воды (α) и начальной температуры. Видно, что парциальное давление Al_2O_3 на несколько порядков превышает равновесное давление насыщенных паров Al_2O_3 . Здесь же показаны радиусы ядер нуклеации, вычисленные при этих условиях с помощью классической теории Френкеля — Зельдовича. Радиусы ядер находятся в пределах $0.125 \div 0.18$ нм, т. е. всего в $3 \div 4$ раза больше, чем борковский радиус атома водорода. Очевидно, что интерпретация такой «частицы» как небольшой капли,

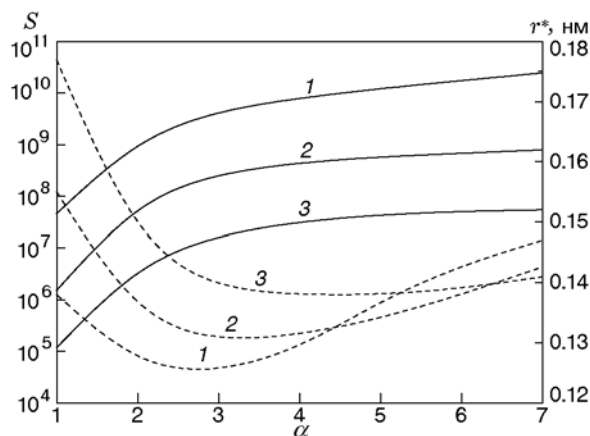


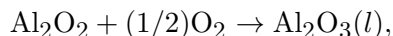
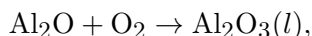
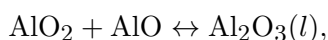
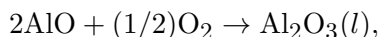
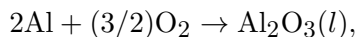
Рис. 21. Пересыщение S паров Al_2O_3 (сплошные линии) и радиус ядра нуклеации r^* (штриховые линии) по Френкелю — Зельдовичу в равновесных, чисто газофазных продуктах сгорания смеси Al/ H_2O в среде Ar (массовая доля 80 %) в зависимости от коэффициента избытка паров воды в смеси при $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 1000$ (1), 1400 (2) и 1800 К (3)

обладающей поверхностным натяжением в соответствии с теорией Френкеля — Зельдовича, далека от реальности.

По-видимому, попытки использования классической теории нуклеации для расчета конденсации паров Al_2O_3 , как это сделано в некоторых работах (см., например, [78]), представляются, как минимум, некорректными. С целью приспособить классическую теорию нуклеации к расчету конденсации паров Al_2O_3 в [79] было предложено определять пересыщение S через отношение парциальных давлений низших оксидов Al к парциальному давлению атомарного Al. Такой подход к определению величины S не может быть признан обоснованным. Как известно, пересыщение вводится в классической теории нуклеации через разность химических потенциалов паров и конденсата и служит мерой степени неравновесности паров по отношению к конденсированной фазе [77]. Поэтому определение пересыщения через отношение парциальных давлений низших оксидов к парциальному давлению атомарного Al больше характеризует горение, но не конденсацию.

Трудности использования классической теории нуклеации привели к появлению семейства простых кинетических моделей конденсации паров Al_2O_3 , основанных на предположении, что оксид алюминия не может существо-

вать в газовой фазе и любая молекула Al_2O_3 , сформированная за счет газофазных реакций окисления алюминия или его низших оксидов, мгновенно переходит в к-фазу. Таким образом, согласно этой концепции скорость рождения к-фазы лимитируется исключительно газофазными реакциями. В работе [80] в соответствии с данной концепцией предложен следующий механизм образования конденсированного оксида алюминия:



где $\text{Al}_2\text{O}_3(l)$ обозначает к-фазу. Очевидно, что использование подобных моделей допустимо лишь в том случае, когда в системе имеется много центров конденсации. Только тогда допущение о мгновенности конденсации молекул Al_2O_3 сколько-нибудь оправданно. Вопрос же о причинах возникновения очень большого числа центров конденсации, а также скорости этого процесса остается за рамками подобных моделей.

Авторы работы [10] отказались от допущения о бесконечно большой скорости конденсации паров оксида алюминия. Они предположили, что переход Al_2O_3 в конденсированное состояние происходит с конечной скоростью и протекает как мономолекулярная реакция с константой скорости 10^{14} с^{-1} , т. е. скорость процесса пропорциональна концентрации паров. Так же как и другие упрощенные модели, эта модель не позволяет предсказать концентрацию аэрозольных частиц и их распределение по размеру. Кроме того, коэффициент пропорциональности скорости конденсации парциальному давлению паров Al_2O_3 , принятый в модели постоянным, в действительности зависит от отношения длины свободного пробега молекул Al_2O_3 к диаметру частиц.

По мнению авторов настоящей работы, развитие моделей нуклеации паров Al_2O_3 на основе тех или иных модификаций классической теории малоперспективно. Как известно [77], классическая теория нуклеации может использоваться лишь тогда, когда время формирования стационарного состояния, определяющего

концентрацию так называемых докритических комплексов, много меньше характерного времени эволюции системы, в данном случае — времени горения.

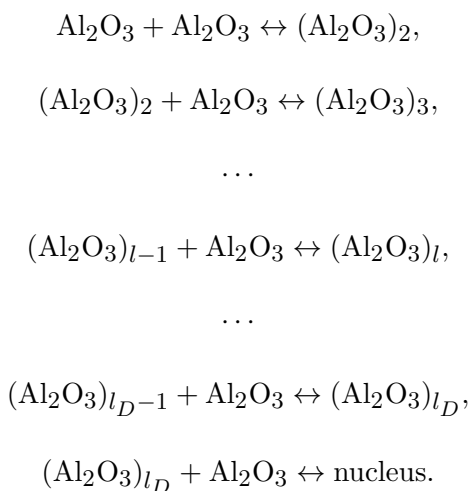
Оценки показывают, что время формирования стационарного состояния может быть как меньше, так и больше времени газофазного горения атомарного алюминия. Поэтому модель конденсации Al_2O_3 целесообразно сразу строить на основе модели нестационарной нуклеации. В такой модели скорость рождения ядер к-фазы определяется кинетикой кластеризации молекул Al_2O_3 и, в первую очередь, скоростью образования небольших кластеров, таких как димеры $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$, тримеры $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$ и тетрамеры $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$, т. е. наименее устойчивых при высокой температуре. Поэтому модель гомогенной нуклеации Al_2O_3 должна базироваться на детальной кинетике кластеризации мономеров. Это важнейшая особенность современных нестационарных моделей нуклеации (см., например, [81, 82]).

Основная проблема, возникающая при построении таких моделей, — необходимость расчета констант скорости диссоциации кластеров. В ранних моделях для этого использовалось жидкокапельное приближение, в соответствии с которым все кластеры интерпретировались как маленькие капли, и константа скорости распада кластера определялась через константу равновесия, рассчитанную по термодинамическим функциям (энтальпия и энтропия) капли. Это вносит значительную погрешность в величину скорости кластеризации, так как известно, что энергия связи молекул в кластерах убывает с их размером, вследствие чего малые кластеры значительно менее устойчивы по сравнению с «каплями», содержащими такое же число молекул, что и кластер [77].

Предпосылки к более корректному определению констант скорости диссоциации на основе термодинамических функций (ТДФ) кластеров возникли лишь в последнее время, благодаря развитию методов квантовой химии и молекулярной динамики. Использование ТДФ кластеров — основная особенность современных моделей нестационарной нуклеации. К сожалению, пока таким путем удается вычислять лишь ТДФ самых простых кластеров. Так, лишь совсем недавно с использованием метода функционала электронной плотности были рассчитаны термодинамические и физические свойства кластеров $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$, $n = 1, \dots, 4$ [83].

Обычно для расчета ТДФ кластеров в области, переходной от малых кластеров к каплям, используются интерполяционные функции (см., например, [84]).

В соответствии с теорией гетерогенных флуктуаций Френкеля [77] можно считать, что кластеризация протекает путем последовательного присоединения к кластерам мономеров, т. е. молекул Al_2O_3 . В этом случае процесс кластеризации можно представить в следующем виде:



Здесь l — число молекул Al_2O_3 в кластере. При анализе все значения l удобно разделить на три подобласти: 1) $l = 2, \dots, l_C$ — область малых кластеров, 2) $l = l_C, \dots, l_D$ — переходная область, 3) $l = l_D, \dots, \infty$ — область жидкокапельного представления частиц к-фазы. Правая граница области малых кластеров определяется размером наибольшего кластера, для которого имеются достоверные термодинамические функции. В жидкокапельной области, в которой кластеры рассматриваются как мельчайшие капли, скорость их диссоциации определяется скоростью испарения молекул Al_2O_3 . В соответствии с [77] мельчайшими каплями можно считать комплексы, содержащие не менее 30 молекул. Поэтому параметр l_D в нашей модели принят равным 30. В переходной области для расчета констант скорости диссоциации кластеров используется интерполяция, основанная на ТДФ кластеров из первой и третьей подобластей.

В кластерной области концентрация кластеров $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$ определяется из решения системы кинетических уравнений. Концентрация мономеров в системе с пересыщенным паром всегда много больше концентрации кластеров,

следовательно, их столкновениями друг с другом можно пренебречь. Именно поэтому процессы роста кластеров, обусловленные их коалесценцией, не учитываются. Поскольку скорость образования кластеров за счет слияния друг с другом мала, то, основываясь на принципе детального равновесия, можно заключить, что и обратным процессом — диссоциацией кластеров на фрагменты в виде более мелких кластеров — также можно пренебречь.

В процессе роста кластеров число содержащихся в них молекул постепенно увеличивается. При $l = l_D$ кластер достигает границы жидкокапельной области и при дальнейшем росте переходит в эту область в качестве самостоятельного центра конденсации. Скорость данного процесса определяет концентрацию частиц в жидкокапельной области. В этой области применяется приближенный статистический подход, основанный на функции распределения частиц по массе $f(m, t)$, такой что $f(m, t)dm$ дает среднюю концентрацию частиц массой от m до $m + dm$ в момент времени t . Кинетическое уравнение, описывающее эволюцию распределения капель по размерам, можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(m, t)}{\partial t} + \nabla[f(m, t)v] + \frac{\partial}{\partial m} [f(m, t)J(m)] &= \\ &= \Upsilon(m), \\ \Upsilon(m) &= \frac{1}{2} \times \\ &\times \int_0^\infty \int_0^\infty \theta(m, m_1, m_2) \beta(m_1, m_2) f(m_1, t) f(m_2, t) \times \\ &\times dm_1 dm_2 - f(m) \int_0^\infty \beta(m_1, m) f(m_1, t) dm_1. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $J(m)$ — массовый расход пара на одиночную частицу массой m за счет конденсации, $\theta(m, m_1, m_2)$ — функция распределения вторичных капель, формирующихся при столкновении частиц массой m_1 и m_2 , $\beta(m_1, m_2)$ — ядро столкновений частиц массой m_1 и m_2 , определяющее процесс коагуляции капель.

Левая часть (1) описывает движение частиц в геометрическом пространстве (второй член) и конденсационный рост частиц (третий член). Правая часть (1) описывает рождение

и гибель мельчайших капель при их столкновении друг с другом. Функция $f(m, t)$ должна удовлетворять начальному условию $f(m, 0) = f_0(m)$, где $f_0(m)$ — распределение по массам первичных ядер конденсации. Кроме того, функция $f(m, t)$ должна удовлетворять граничным условиям

$$f(m_D, t) = \frac{k_{c,l_D+1}^{(+)} n_1 n_{c,l_D}}{J(m_D)} N_A, \quad f(\infty, t) = 0,$$

где $m_D = m_1 l_D$; $k_{c,l_D+1}^{(+)}$ — константа скорости реакции $(Al_2O_3)_{l_D} + Al_2O_3 \leftrightarrow \text{nucleus}$; n_1 — молярная концентрация мономеров в газовой фазе; n_{c,l_D} — молярная концентрация кластеров, состоящих из l_D молекул Al_2O_3 , N_A — число Авогадро.

Будем полагать, что время тепловой и динамической релаксации частиц много меньше времени горения смеси, скорость конденсации ограничена и поэтому выделяющееся при конденсации тепло успевает отводиться в газ. Это позволяет исключить температуру и скорость частиц из числа параметров, характеризующих их состояние, приняв их равными температуре и скорости газа, и свести задачу к моделированию течения двухфазных продуктов в рамках однопериодного и односкоростного приближения. С учетом сделанных допущений состояние движущейся системы можно охарактеризовать следующими параметрами: температурой T , давлением p , скоростью v , молярными концентрациями газовых компонентов n_i , $i = 1, \dots, G$, где G — число индивидуальных химических компонентов смеси (условимся, что $i = 1$ отвечает парам Al_2O_3), молярными концентрациями кластеров $n_{c,l}$, $l = 2, \dots, l_D$, и функцией распределения $f(m, t)$ капель по массе. Если газ неподвижен (замкнутый реактор), то $v = 0$. В целях упрощения будем считать, что все столкновения капель заканчиваются их коалесценцией, т. е. $\theta(m, m_1, m_2) = \delta(m - m_1 - m_2)$. С учетом этого источниковый член $\Upsilon(m)$ кинетического уравнения (1) будем определять выражением

$$\Upsilon(m) = \frac{1}{2} \times \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(m_1, m_2) f(m_1) f(m_2) \delta(m - m_1 - m_2) \times$$

$$\times dm_1 dm_2 - f(m) \int_0^\infty \beta(m_1, m) f(m_1) dm_1$$

(для сокращения параметр t опущен).

Решение кинетического уравнения (1) возможно либо методом сеточных функций, либо методом фракций, являющимся разновидностью разностного метода конечных объемов [85, 86]. В этом случае мы можем найти функцию распределения частиц по размеру (по массам) частиц. При этом приходится решать систему из большого числа жестких дифференциальных уравнений, что требует значительных вычислительных ресурсов. Задачу можно существенно упростить, если ограничиться лишь небольшим числом параметров, характеризующих распределение частиц. Воспользуемся для этого методом δ -аппроксимации [86, 87]. В соответствии с этим методом заменим кинетическое уравнение (1) системой из двух обыкновенных дифференциальных уравнений для нулевого и первого моментов функции $f(m, t)$:

$$N(t) = \int_{m_D}^\infty f(m, t) dm, \tag{2}$$

$$M(t) = \int_{m_D}^\infty m f(m, t) dm.$$

Нулевой момент $N(t)$ представляет собой числовую концентрацию частиц, а первый момент $M(t)$ — их парциальную плотность. Интегрируя (1) с учетом (2) и полагая в соответствии с методом δ -аппроксимации $m' \approx m'' \approx M/N$, можно получить уравнения для определения $N(t)$ и $M(t)$:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \left[I - \frac{1}{2} \beta \left(\frac{M}{N}, \frac{M}{N} \right) N^2 \right],$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = \left[m_D I + J \left(\frac{M}{N} \right) N \right].$$

Здесь $I = N_A k_{c,l_D+1}^{(+)} n_1 n_{c,l_D}$ — скорость поступления кластеров в жидкокапельную область.

Таким образом, базовая система уравнений, описывающая химические превращения и формирование кластеров и конденсированной

фазы из Al_2O_3 в замкнутом реакторе включает в себя уравнение энергии, кинетические уравнения для концентраций газовых компонентов смеси и кластеров $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$, уравнения для моментов $N(t)$ и $M(t)$, уравнение состояния. Для решения кинетических уравнений, описывающих процесс кластеризации и формирования ядер конденсации $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{l_D}$ с $l_D = 30$, необходимо определить константы скоростей процессов кластеризации.

Константа скорости реакции димеризации в прямом направлении $k_{c,2}^{(+)}$ определялась из следующих соображений. Взаимодействие молекул в газовой фазе описывается потенциалом $\Phi = -C/r^n$, где C — некоторая константа, $n = 6$ [88]. Эффективное сечение «падения» молекул в центр поля с потенциалом Φ равно $\sigma(E) = \pi n(n-2)^{(2-n)/n} (C/2E)^{2/n}$, где E — энергия относительного движения молекул. Подставляя эту формулу в выражение для константы скорости

$$k_{c,2}^{(+)} = \frac{1}{k_{\text{B}}T} \left[\frac{8}{\pi m_{11} k_{\text{B}}T} \right]^{1/2} \times \int_0^{\infty} E \sigma(E) \exp\left(-\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right) dE,$$

где $m_{11} = m_1/2$ — приведенная масса молекулы Al_2O_3 , k_{B} — постоянная Больцмана, T — температура газа, будем иметь

$$k_{c,2}^{(+)} = \left[\frac{8\pi k_{\text{B}}T}{m_{11}} \right]^{1/2} \times (n-2)^{2/n} \left(\frac{C}{2k_{\text{B}}T} \right)^{2/n} \Gamma\left(\frac{n-2}{n}\right), \quad (3)$$

где Γ — гамма-функция. Выразив теперь в (3) константу C через постоянную Гамахера H , получим формулу для расчета $k_{c,2}^{(+)}$:

$$k_{c,2}^{(+)} = \left[\frac{8\pi k_{\text{B}}T}{m_{11}} \right]^{1/2} \times (n-2)^{2/n} \left(\frac{H}{2k_{\text{B}}T\pi^2 n_p^2} \right)^{2/n} \Gamma\left(\frac{n-2}{n}\right).$$

Здесь $n_p = 7.07 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — число молекул оксида алюминия в единице объема [89]. Согласно [90] для триоксида алюминия $H = 1.65 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

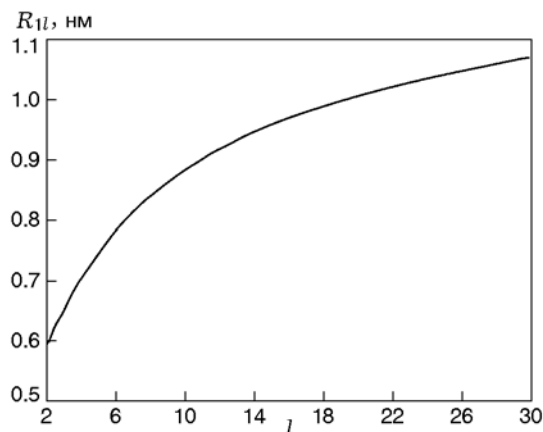


Рис. 22. Газокинетический радиус столкновения молекулы Al_2O_3 с кластерами $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$ в зависимости от числа молекул l в кластере

Расчет констант скоростей прямых реакций кластеризации при $3 \leq l < 30$ проводился с использованием модели твердых сфер [88]:

$$k_{c,l}^{(+)} = \pi R_{1l}^2 \left[\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m_{1l}} \right]^{1/2}, \quad l \geq 3,$$

где $m_{1l} = m_1 l / (1+l)$ — приведенная масса молекулы Al_2O_3 и кластера $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$, R_{1l} — газокинетический радиус столкновения молекулы Al_2O_3 с кластером $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$. При расчете газокинетических радиусов столкновений молекулы Al_2O_3 с димерами и тримерами использовались данные об их геометрии, полученные методами квантовой химии в [83]. Радиусы столкновений молекул Al_2O_3 с кластерами, содержащими более трех молекул Al_2O_3 , определялись путем интерполяции. Используемая при этом интерполяционная зависимость $R_{1l}(l)$ показана на рис. 22. Зависимость построена с учетом того, что с ростом размера кластера газокинетический радиус его столкновения с молекулой стремится к радиусу частицы r_l . Константы скоростей обратных реакций $k_{c,l}^{(-)}$ определялись через константы равновесия этих реакций, рассчитанные на основе ТДФ кластеров.

Термодинамические функции кластеров в переходной области неизвестны, и поэтому константы равновесия в этой области определены приближенно с помощью процедуры интерполяции, «сшивающей» область малых кластеров с жидкокапельной областью и основанной на монотонности изменения отношения статистических сумм кластеров $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$

и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{l-1}$ в ходе их роста. Легко показать, что константа равновесия $k_{p,l}$ реакции $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{l-1} + \text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow (\text{Al}_2\text{O}_3)_l$ связана со статистическими суммами кластеров Z_{l-1} и Z_l следующей формулой:

$$R_0T \ln k_{p,l} = \mu_1^0 + R_0T \ln(Z_l/Z_{l-1}),$$

где R_0 — универсальная газовая постоянная, μ_1^0 — молярный химический потенциал Al_2O_3 . Отношение Z_l/Z_{l-1} в жидкокапельной области, т. е. при $l \geq 30$, определяется свободной энергией молекул φ_L в жидком состоянии:

$$\frac{Z_l}{Z_{l-1}} = \exp \left\{ -\frac{\varphi_L}{k_B T} \right\} \exp \left\{ -\frac{4\pi\sigma(r_l^2 - r_{l-1}^2)}{k_B T} \right\},$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения. Для определения констант равновесия реакций $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{l-1} + \text{Al}_2\text{O}_3 \leftrightarrow (\text{Al}_2\text{O}_3)_l$ в переходной области, где $l = 4, \dots, 30$, использовалась процедура интерполяции, основанная на предположении монотонности изменения Z_l/Z_{l-1} в этой области. На рис. 23 показаны константы скорости диссоциации $k_{c,l}^{(-)}$ кластеров в переходной области, вычисленные с помощью процедуры интерполяции и на основе жидкокапельного приближения. Видно, что жидкокапельное приближение на несколько порядков величины занижает значение константы скорости для кластеров с $l = 4, \dots, 8$. Как уже отмечалось выше, это объясняется тем, что малые кластеры характеризуются значительно меньшей удельной энергией связи по сравнению с «каплями», содержащими такое же число молекул.

Помимо процессов кластеризации, в модель образования конденсированной фазы необходимо включить процессы конденсации и коагуляции частиц. Известно, что режим конденсации паров на частицу радиуса r определяется числом Кнудсена $\text{Kn} = \lambda/2r$, где λ — длина свободного пробега газовых молекул. При $\text{Kn} \gg 1$ реализуется свободномолекулярный режим, при $\text{Kn} \approx 1$ — переходный (или режим со скольжением), при $\text{Kn} \ll 1$ — диффузионный режим.

С увеличением размера частицы режим конденсации паров Al_2O_3 может меняться от свободномолекулярного к диффузионному. Для того чтобы учесть эту особенность, в настоящей модели использовался приближенный подход Н. А. Фукса, основанный на «сшивании» газокинетического потока с диффузионным на

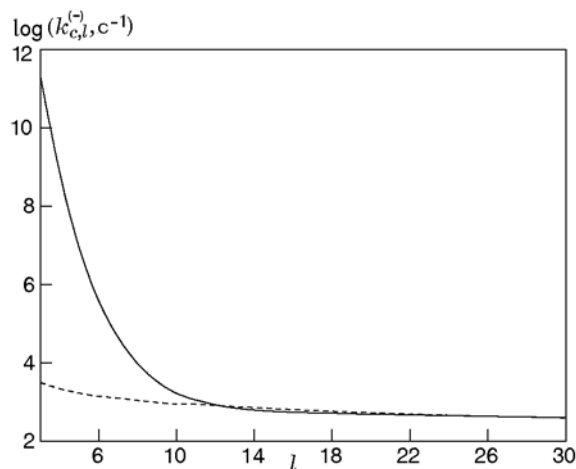


Рис. 23. Константы скорости диссоциации кластеров $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$, $l = 3, \dots, 30$, при $T_0 = 2800$ К, полученные с использованием процедуры интерполяции и жидкокапельного приближения (сплошная и штриховая линии соответственно)

поверхности граничной сферы, концентричной с поверхностью капли и отстоящей от нее приблизительно на длину свободного пробега молекул пара [91]. В соответствии с этим подходом скорость конденсации паров определяется формулой

$$J = \frac{4\pi r^2 D_1 \mu_1 (p_1 - p_s)}{R_0 T} \left(D_1 \sqrt{\frac{2\pi \mu_1}{R_0 T} + \frac{r^2}{r + \lambda}} \right)^{-1},$$

где D_1 — коэффициент диффузии молекул Al_2O_3 , p_1 — парциальное давление паров Al_2O_3 , p_s — равновесное давление паров над поверхностью капли радиуса r , μ_1 — молекулярная масса Al_2O_3 .

Как известно, коагуляция мельчайших капель Al_2O_3 ($d < 100$ нм) происходит в результате их броуновского движения. Аналогично конденсации, броуновская коагуляция капель может происходить в одном из трех режимов: свободномолекулярном, переходном или диффузионном [91]. Режим броуновской коагуляции зависит от соотношения между кажущейся длиной свободного пробега частиц и их радиусом, данное соотношение описывается в механике аэрозолей аэрозольным числом Кнудсена.

На рис. 24 показано полученное при помощи рассмотренной модели нестационарной нуклеации изменение во времени концентрации кластеров $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$, $l = 2 \div 30$, в метановоздушной смеси с добавкой 10 % Al (от массы топли-

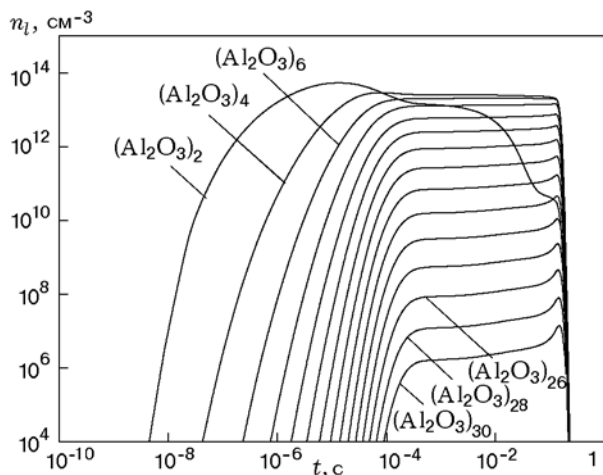


Рис. 24. Концентрации кластеров $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$ в зависимости от времени при воспламенении стехиометрической метановоздушной смеси с добавкой 10 % Al (от массы топлива), $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 1000$ К

ва) при $p_0 = 1$ атм и $T_0 = 1000$ К. Напомним, что для такой смеси воспламенение происходит при $t_{ind} = 0.2$ с. Согласно рисунку формирование кластеров наблюдается еще в период индукции, причем сначала возникают димеры, затем тримеры и так далее. С некоторого момента времени ($t \approx 4$ мс) быстрый рост концентрации кластеров резко замедляется и для кластеров $(\text{Al}_2\text{O}_3)_l$ с $l = 3$ и 4 реализуется квазистационарное распределение. В момент воспламенения в связи с ростом температуры концентрация всех кластеров резко уменьшается, но при этом из-за увеличения концентрации Al_2O_3 в газовой фазе начинается интенсивное образование мельчайших капель жидкого Al_2O_3 , которые являются ядрами конденсации. Далее идет процесс конденсации Al_2O_3 на этих ядрах, что приводит к росту средне-

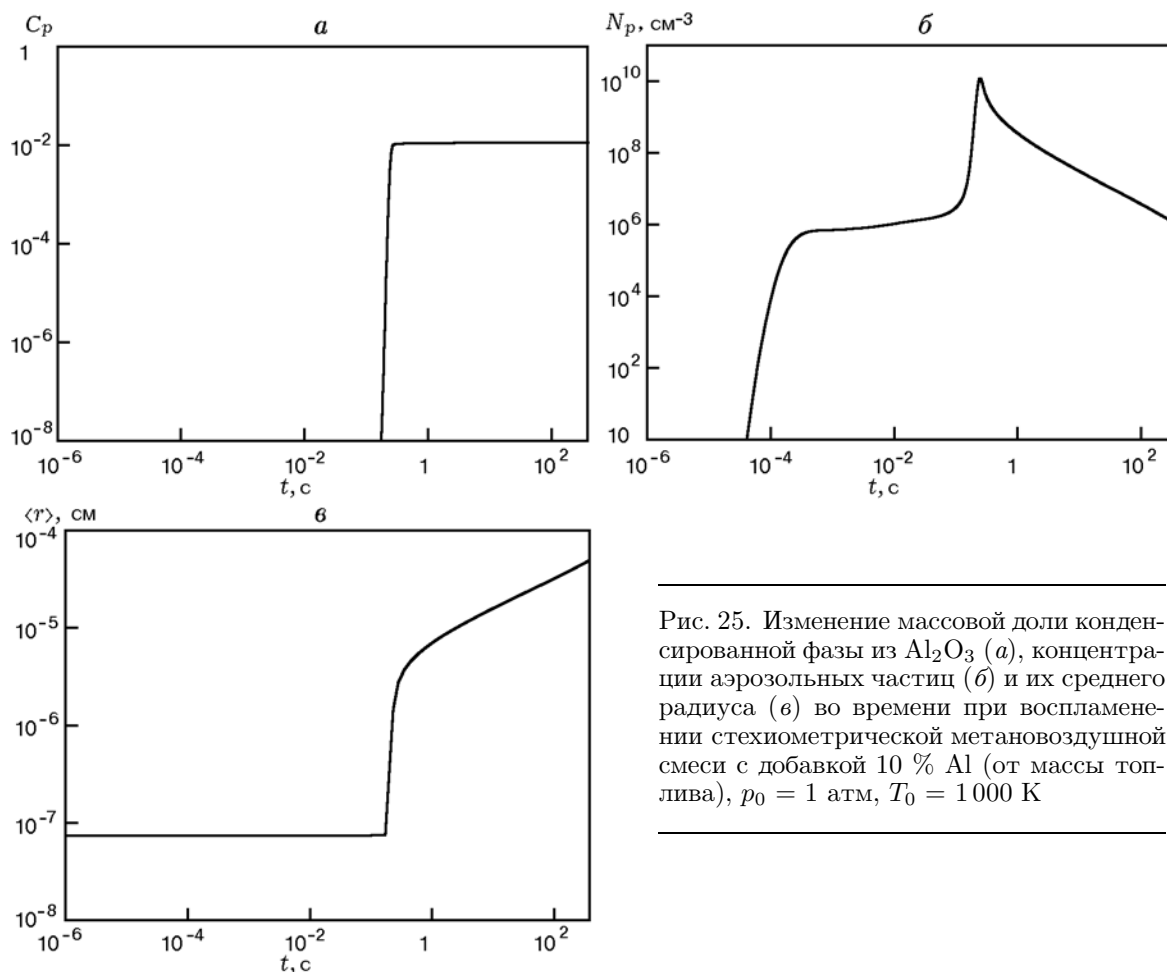


Рис. 25. Изменение массовой доли конденсированной фазы из Al_2O_3 (а), концентрации аэрозольных частиц (б) и их среднего радиуса (в) во времени при воспламенении стехиометрической метановоздушной смеси с добавкой 10 % Al (от массы топлива), $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 1000$ К

го радиуса частиц от 1 до 40 нм при одновременном увеличении их концентрации с 10^6 до $4 \cdot 10^{10}$ см $^{-3}$ (при $t \approx 0.4$ с). В результате коагуляции аэрозольных частиц происходит достаточно медленное увеличение их размера (при $t \approx 1$ с средний радиус частиц не превышает 80 нм) и снижение концентрации частиц. Все эти процессы иллюстрирует рис. 25, на котором показано изменение массовой доли конденсированной фазы из Al_2O_3 , концентрации аэрозольных частиц и их среднего радиуса при воспламенении смеси $Al-CH_4$ —воздух. Важно отметить, что при горении мелких наночастиц Al ($d \leq 50$ нм), протекающем в основном в газовой фазе, размер жидких частиц Al_2O_3 , образующихся в продуктах сгорания, даже при достаточно большом времени пребывания в камере (1 с) не будет превышать 80 нм. Такие частицы характеризуются малым временем тепловой и динамической релаксации, что позволяет снизить потери на двухфазность по сравнению со случаем сжигания частиц Al микрометрового размера.

Следует отметить, что данная модель не учитывает возможность формирования ионов в продуктах сгорания и образования ионных кластеров, которые могут существенно уменьшать энергетический барьер нуклеации и увеличивать скорость кластеризации вследствие диполь-зарядового взаимодействия. Однако в настоящее время информация о том, какие ионы могут быть центрами кластеризации, и даже о том, какие ионы могут формироваться при горении комбинированных топлив и топливных композиций, содержащих наночастицы Al , отсутствует. Это направление требует специального расчетного и экспериментального исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время накоплен достаточно большой массив экспериментальных и расчетных данных по горению наночастиц Al в воздухе и парах воды. Из этих данных следует, что снижение размера частиц Al от нескольких микрометров до нескольких нанометров приводит к уменьшению температуры воспламенения и увеличению скорости распространения пламени. Одной из наиболее вероятных причин этого феномена является то, что при нагреве наночастиц небольшого размера в соответствии с данными вычислений методами молекулярной динамики жидкие кластеры или даже

атомы Al проникают через оксидный слой и реагируют с окислителем в газовой фазе. Характерное время этого проникновения зависит от размера частицы и температуры, и для частиц радиусом ≈ 20 нм составляет ≈ 0.1 нс. Кинетические модели, построенные в последние годы и учитывающие последние данные квантово-химического анализа ряда важнейших элементарных реакций, позволяют с разумной точностью описать экспериментальные данные по температуре воспламенения и скорости распространения пламени в смесях наночастиц Al с воздухом и с водяным паром.

Важно, что при окислении частиц Al водяным паром основными продуктами горения являются молекулярный и атомарный водород и оксид Al_2O_3 . При этом выход водорода увеличивается при уменьшении начальной температуры смеси, а поскольку температура воспламенения снижается с уменьшением размера частиц, то для получения водорода горение наночастиц Al в парах воды более эффективный процесс, чем горение микрочастиц.

Одним из весьма многообещающих направлений для увеличения термодинамической эффективности процессов горения является введение определенного количества наночастиц Al в углеводородные топлива. Как экспериментальные, так и численные исследования показывают, что даже добавление небольшого количества частиц Al нанометрового размера в метан, этанол, додекан и керосин сокращает время индукции. Введение же неоксидированных частиц Al нанометрового размера ($d = 20$ нм) приводит к увеличению скорости горения и тепловыделения.

Очень важным вопросом при анализе процесса горения частиц Al является формирование частиц конденсированной фазы. Применение моделей, основанных на классической теории нуклеации, из-за очень больших значений пересыщения, реализующихся при горении частиц Al , дает нефизичные результаты как по размеру критического зародыша, так и по скорости нуклеации. В этом случае целесообразно применение нестационарной теории нуклеации, описывающей процесс кластеризации на основе последовательного кинетического подхода с использованием термодинамических свойств кластеров (Al_2O_3), определенных методами квантовой химии или молекулярной динамики. Расчеты, проведенные на основе такой теории, показывают, что при горении частиц Al нано-

метрового размера как в воздухе, так и в составе композитных топлив, состоящих из углеводородов и наночастиц Al, средний размер образующихся в продуктах сгорания частиц Al_2O_3 составляет не более $60 \div 80$ нм при времени пребывания в камере сгорания $\approx 0.1 \div 1$ с. При горении частиц Al микрометрового размера в продуктах сгорания формируются частицы конденсированной фазы размером в десятки микрометров, и такие частицы обладают большим временем тепловой и динамической релаксации, что приводит к значительным потерям на «двухфазность» при истечении продуктов сгорания через сопло.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Glassman I.** Metal Combustion Processes. — New York: Amer. Rocket Soc., 1959. — (Preprint 938-59).
2. **Бружустовский Т., Глассмен И.** Спектроскопическое исследование горения металлов // Гетерогенное горение / под ред. В. А. Ильинского. — М.: Мир, 1967. — С. 59–90.
3. **Бекстед М. В., Лианг У., Паддуспакам К. В.** Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 15–33.
4. **Solid** propellant chemistry, combustion, and motor interior ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds). — 2000. — P. 663. — (AIAA Progress in Aeronaut. and Astronaut.).
5. **Dokhan A., Price E. W., Seitzman J. M., Sigman R. K.** The effect of bimodal aluminum with ultrafine aluminum on the burning rates of solid propellants // Proc. Combust. Inst. — 2002. — V. 29, N 2. — P. 2939–2945.
6. **Ingenito A., Bruno C.** Using aluminum for space propulsion // J. Propul. Power. — 2004. — V. 20, N 6. — P. 1056–1063.
7. **Servaites J., Krier H., Melcher J. C., Burton R. L.** Ignition and combustion of aluminum particles in shocked $H_2O/O_2/Ar$ and $CO_2/O_2/Ar$ mixtures // Combust. Flame. — 2001. — V. 125, N 1-2. — P. 1040–1054.
8. **Swihart M. T., Catoire L.** Reactions in the Al–H–Cl system studied by ab initio molecular orbital and density functional methods // J. Phys. Chem. A. — 2001. — V. 105, N 1. — P. 264–273.
9. **Washburn E. B., Trivedi J. N., Catoire L., Beckstead M. W.** The simulation of the combustion of micrometer-sized aluminum particles with steam // Combust. Sci. Technol. — 2008. — V. 180, N 8. — P. 1502–1517.
10. **Huang Y., Risha G. A., Yang V., Yetter R. A.** Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air // Combust. Flame. — 2009. — V. 156, N 1. — P. 5–13.
11. **Parr T. P., Hanson-Parr D. M., Yetter R. A.** Flame structure studies of ultra-fine aluminum and fluorine propellants // Proc. of 36th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, Cocoa Beach, FL, October 18–21, 1999.
12. **Ильин А. П., Громов А. А., Верещагин В. И., Попенко Е. М., Сургин В. А., Лен А.** О горении сверхтонкого алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 6. — С. 56–60.
13. **Kwon Y.-S., Gromov A. A., Plyin A. P., Popenko E. M., Rim G.-H.** The mechanism of combustion of superfine aluminum powders // Combust. Flame. — 2003. — V. 133, N 4. — P. 385–391.
14. **Parr T., Johnson C., Hanson-Parr D., Higa K., Wilson K.** Evaluation of advanced fuels for underwater propulsion // 39th JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, 2003.
15. **Huang Y., Risha G. A., Yang V., Yetter R. A.** Analysis of nano-aluminum particle dust cloud combustion in different oxidizer environments // 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, January 10–13, 2005, Reno, Nevada. — AIAA Paper 2005-738.
16. **Bazyn T., Krier H., Glumac N.** Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves // Combust. Flame. — 2006. — V. 145, N 4. — P. 703–713.
17. **Rai A., Park K., Zhou L., Zachariah M. R.** Understanding the mechanism of aluminum nanoparticle oxidation // Combust. Theory Model. — 2006. — V. 10, N 5. — P. 843–859.
18. **Yetter R. A., Dryer F. L.** Metal particle combustion and classification // Microgravity Combustion: Fire in Free Fall / E. D. Ross (Ed.). — New York: Acad. Press, 2001. — P. 419–478.
19. **Eckert J., Holzer J. C., Ahn C. C., Fu Z., Johnson W. L.** Melting behavior of nanocrystalline aluminum powders // Nanostructured Mater. — 1993. — V. 2, N 4. — P. 407–413.
20. **Alavi S., Thompson D. L.** Molecular dynamics simulations of the melting of aluminum nanoparticles // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110, N 4. — P. 1518–1523.
21. **Puri P., Yang V.** Effect of particle size on melting of aluminum at nano scales // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111, N 32. — P. 11776–11783.
22. **Levitas V. I.** Burn time of aluminum nanoparticles: Strong effect of the heating rate and melt-dispersion mechanism // Combust. Flame. — 2009. — V. 156, N 2. — P. 543–546.
23. **Tappan B. C., Dirmeyer M. R., Risha G. A.** Evidence of a kinetic isotope effect in nanoaluminum and water combustion // Angew. Chem. Intern. Ed. — 2014. — V. 126. — DOI: 10.1002/anie.201404962.
24. **Wronski C. R. M.** The size dependence of the melting point of small particles of tin // Brit. J. Appl. Phys. — 1967. — V. 18, N 12. — P. 1731–1737.

25. **Sun J., Simon S. L.** The melting behavior of aluminum nanoparticles // *Thermochim. Acta.* — 2007. — V. 463, N 1-2. — P. 32–40.
26. **Mukherjee D., Prakash A., Zachariah M. R.** Implementation of a discrete nodal model to probe the effect of size-dependent surface tension on nanoparticle formation and growth // *Aerosol Sci.* — 2006. — V. 37. — P. 1388–1399.
27. **Sako S., Ohshima K., Fujita T.** Surface oxide film of metallic small particle // *J. Phys. Soc. Jap.* — 1990. — V. 59, N 2. — P. 662–666.
28. **Assovskiy I. G., Zhigalina O. M., Kuznetsov G. P., Kolesnikov-Svinarev V. I.** Gravity effect in aluminum droplet ignition and combustion // *Proc. of the 5th Intern. Microgravity Combustion Workshop, Cleveland, USA, May 18–20, 1999.* — P. 223–226.
29. **Ермаков В. А., Раздобреев А. А., Скорик А. И., Поздеев В. В., Смоляков С. С.** Температура частиц алюминия в момент воспламенения и горения // *Физика горения и взрыва.* — 1982. — Т. 18, № 2. — С. 141–143.
30. **Zhu Y., Yuasa Y.** Effects of oxygen concentration on combustion of aluminum in oxygen/nitrogen mixture streams // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 115, N 3. — P. 327–334.
31. **Trunov M. A., Schoenitz M., Zhu X., Dreizin E. L.** Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powder // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 140, N 4. — P. 310–318.
32. **Bulian C. J., Kerr T., Puszynski J. A.** Ignition studies of aluminum and metal oxide nanopowders // *31st Intern. Pyrotech. Seminar, Fort Collins, CO, 12–14 July 2004.* — P. 327.
33. **Brossard C., Ulas A., Yen C. L., Kuo K. K.** Ignition and combustion of isolated aluminum particles in the postflame region of a flat-flame burner // *16th Intern. Colloq. on the Dynamic of Explosions and Reactive Systems, Krakow, Poland, 3–8 August, 1997.*
34. **Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А.** Исследование воспламенения и горения алюминия и цинка в воздухе // *Физика горения и взрыва.* — 1977. — Т. 13, № 6. — С. 852–857.
35. **Merzhanov A. G., Grigorjev Yu. M., Gal'chenko Yu. A.** Aluminium ignition // *Combust. Flame.* — 1977. — V. 29. — P. 1–14.
36. **Friedman R., Macek A.** Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // *Combust. Flame.* — 1962. — V. 6. — P. 9–19.
37. **Lynch P., Fiore G., Krier H., Glumac N.** Gas-phase reaction in nanoaluminum combustion // *Combust. Sci. Technol.* — 2010. — V. 182, N 7. — P. 842–857.
38. **Li Y., Kalia R., Nakano A., Vashishta P.** Size effect on the oxidation of aluminum nanoparticle: Multimillion-atom reactive molecular dynamics simulations // *J. Appl. Phys.* — 2013. — V. 114. — 134312.
39. **Campbell T. J., Aral G., Ogata S., Kalia R. K., Nakano A., Vashishta P.** Oxidation of aluminum nanoclusters // *Phys. Rev. B.* — 2005. — V. 71, N 20. — 205413.
40. **Glassman I.** *Combustion.* — 3 ed. — San Diego, CA: Academic Press, 1996. — Ch. 6.
41. **Lynch P., Krier H., Glumac N.** A correlation for burn time of aluminum particles in the transition regime // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 2. — P. 1887–1893.
42. **Huang Y., Risha G. A., Yang V., Yetter R. A.** Combustion of bimodal nano/micron-sized aluminum particle dust in air // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 2. — P. 2001–2009.
43. **Bazyn T., Krier H., Glumac N.** Oxidizer and pressure effects on the combustion of 10-micron aluminum particles // *J. Propul. Power.* — 2005. — V. 21, N 4. — P. 577–582.
44. **Cassel H. M.** Some fundamental aspects of dust flames // *Rep. Investigations 6551, Bureau of Mines, US Dept. of the Interior.* — 1964.
45. **Goroshin S., Fomenko I., Lee J. H. S.** Burning velocities in fuel-rich aluminum dust clouds // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26, N 2. — P. 1961–1967. — (26th Symp. (Intern.) on Combustion).
46. **Risha G. A., Huang Y., Yetter R. A., Yang V.** Experimental investigation of aluminum particle dust cloud combustion // *43rd Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, January 10–13, 2005, Reno, Nevada.* — AIAA Paper 2005-739.
47. **Ballal D. R.** Further studies on the ignition and flame quenching of quiescent dust clouds // *Proc. Roy. Soc. London. A.* — 1983. — V. 385, N 1788. — P. 1–19.
48. **Goroshin S., Bidabadi M., Lee J. H. S.** Quenching distance of laminar flame in aluminum dust clouds // *Combust. Flame.* — 1996. — V. 105, N 1-2. — P. 147–160.
49. **Shoshin Y., Dreizin E. L.** Laminar lifted flame speed measurements for aerosols of metals and mechanical alloys // *AIAA J.* — 2004. — V. 42, N 7. — P. 1416–1426.
50. **Escot Bocanegra P., Davidenko D., Saroukhanian V., Chauveau C., Gokalp I.** Experimental studies on the propagation velocity and temperature of flames in aluminum micro- and nanoparticle clouds // *21st ICDERS, Poitiers, France, 2007.*
51. **Connell T. L., Jr, Risha G. A., Yetter R. A., Young G., Sundaram D. S., Yang V.** Combustion of alane and aluminum with water for hydrogen and thermal energy generation // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 2. — P. 1957–1965.
52. **Moallemi N., Bidabadi M., Jadidi M., Hosseini M. E.** Study of laminar flame propagation through fuel-rich aluminum dust clouds // *Austral. J. Basic and Appl. Sci.* — 2011. — V. 5, N 12. — P. 1991–1998.

53. **Starik A. M., Kuleshov P. S., Sharipov A. S., Titova N. S., Tsai C.-J.** Modeling study of nanoaluminum combustion in steam environment // *Combust. Flame.* — 2014. — V. 161, N 6. — P. 1659–1667.
54. **Shafirovich E., Diakov V., Varma A.** Combustion of novel chemical mixtures for hydrogen generation // *Combust. Flame.* — 2006. — V. 144, N 1-2. — P. 415–418.
55. **Vlaskin M. S., Shkolnikov E. I., Lisicyn A. V., Bersh A. V., Zhuk A. Z.** Computational and experimental investigation on thermodynamics of the reactor of aluminum oxidation in saturated wet steam // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2010. — V. 35, N 5. — P. 1888–1894.
56. **Franzoni F., Milani M., Montorsi L., Golovitchev V.** Combined hydrogen production and power generation from aluminum combustion with water: Analysis of the concept // *Intern. J. Hydrogen Energy.* — 2010. — V. 35, N 4. — P. 1548–1559.
57. **McClellan R. E., Nelson H. H., Campbell M. L.** Kinetics of the reaction $\text{Al}^{(2)\text{P}^0} + \text{H}_2\text{O}$ over an extended temperature range // *J. Phys. Chem.* — 1993. — V. 97, N 38. — P. 9673–9676.
58. **Álvarez-Barcia S., Flores J. R.** A theoretical study of the dynamics of the $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ reaction in the gas-phase // *Chem. Phys.* — 2011. — V. 382, N 1-3. — P. 92–97.
59. **Sharipov A., Titova N., Starik A.** Kinetics of $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$ reaction: theoretical study // *J. Phys. Chem. A.* — 2011. — V. 115, N 17. — P. 4476–4481.
60. **Álvarez-Barcia S., Flores J. R.** How H_2 can be formed by the interaction of Al atoms with a few water molecules: A theoretical study // *Chem. Phys.* — 2010. — V. 374, N 1-3. — P. 131–137.
61. **Sharipov A. S., Titova N. S., Starik A. M.** Evaluation of the reaction rate constants for the gas-phase $\text{Al}-\text{CH}_4$ -air combustion chemistry // *Combust. Theory Model.* — 2012. — V. 16, N 5. — P. 842–868.
62. **Guo J., Goodings J. M., Hayhurst A. N.** What are the main gas-phase species formed by aluminum when added to a premixed flame // *Combust. Flame.* — 2007. — V. 150, N 1-2. — P. 127–136.
63. **Schoenitz M., Chen C.-M., Dreizin E. L.** Oxidation of aluminum particles in the presence of water // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — V. 113, N 15. — P. 5136–5140.
64. **Risha G. A., Sabourin J. L., Yang V., Yetter R. A., Son S. F., Tappan B. C.** Combustion and conversion efficiency of nanoaluminum-water mixtures // *Combust. Sci. Technol.* — 2008. — V. 180, N 12. — P. 2127–2142.
65. **Jackson D. E., Davidson D. F., Hanson R. K.** Application of an aerosol shock tube for the kinetic studies of *n*-dodecane/nano-aluminum slurries // 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, July 21–23, 2008, Hartford, CT. — AIAA Paper 2008-4767.
66. **Tyagi H., Phelan P. E., Prasher R., Peck R., Lee T., Pacheco J. R., Arentzen P.** Increased hot-plate ignition probability for nanoparticle-laden diesel fuel // *Nano Lett.* — 2008. — V. 8, N 5. — P. 1410–1416.
67. **Allen C., Mittal G., Sung C.-J., Toulson E., Lee T.** An aerosol rapid compression machine for studying energetic-nanoparticle-enhanced combustion of liquid fuels // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 2. — P. 3367–3374.
68. **Jones M., Li C. H., Afjeh A., Peterson G. P.** Experimental study of combustion characteristics of nanoscale metal and metal oxide additives in biofuel (ethanol) // *Nanoscale Res. Lett.* — 2011. — V. 6. — P. 246-1–246-12.
69. **Gan Y., Qiao L.** Combustion characteristics of fuel droplets with addition of nano and micron-sized aluminum particles // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 2. — P. 354–368.
70. **Старик А. М., Шарипов А. С., Титова Н. С.** Кинетика окисления углеводородных топлив, содержащих наночастицы алюминия // *Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения* / под. ред. А. М. Старика. — М.: Торус пресс, 2011. — С. 131–159.
71. **Catoire L., Legendre J.-F., Giraud M.** Kinetic model for aluminum-sensitized ram accelerator combustion // *J. Propul. Power.* — 2003. — V. 16, N 2. — P. 196–202.
72. **Álvarez-Barcia S., Flores J. R.** The interaction of Al atoms with water molecules: A theoretical study // *J. Chem. Phys.* — 2009. — V. 131. — P. 174307.
73. **Swihart M. T., Catoire L., Legrand B., Gokelp I., Paillard C.** Rate constants for the homogeneous gas-phase Al/HCl combustion chemistry // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 132. — P. 91–101.
74. **Belyung D. P., Fontijn A., Marshall P.** Gas-phase reactions between hydrocarbons and metal oxides: The $\text{AlO} + \text{CH}_4$ reaction from 590 to 1380 K // *J. Phys. Chem.* — 1993. — V. 97. — P. 3456–3459.
75. **Кобцев В. Д., Козлов Д. Н., Кострица С. А., Плевако Ф. В., Смирнов В. В., Старик А. М., Стельмах О. М., Туманов А. А.** КАРС диагностика пламени при горении декана с наночастицами // *Оптические методы исследования потоков: XII Междунар. науч.-техн. конф.* — М.: НИУ «МЭИ», 2013.
76. **Кобцев В. Д., Козлов Д. Н., Кострица С. А., Плевако Ф. В., Смирнов В. В., Старик А. М., Стельмах О. М., Туманов А. А.** Экспериментальные исследования процессов диффузионного горения декана с наночастицами алюминия // *Третий Минский междунар. коллоквиум по физике ударных волн, горе-*

- нию и детонации, 11–14 ноября, 2013, Минск. — С. 42–43.
77. **Френкель Я. И.** Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975.
78. **Сторожев В. Б., Ермаков А. Н.** О кинетике сгорания алюминия в парах воды // Горение и взрыв / под ред. С. М. Фролова. — М.: Торус пресс, 2012. — Вып. 5. — С. 182–187.
79. **Beckstead M. W.** A summary of aluminum combustion // RTO/VKI Special Course on Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion. — Report N RTO-EN-023. — 2004.
80. **Bucher P., Yetter R. A., Dryer F. L., Parr T. P., Hanson-Parr D. M., Vicenzi E. P.** Flame structure measurement of single, isolated aluminum particles burning in air // Proc. Combust. Inst. — 1996. — V. 26, N 2. — P. 1899–1908. — (26th Symp. (Intern.) on Combustion).
81. **Kathmann S. M., Schenter G. K., Garrett B. C., Chen B., Siepmann J. I.** Thermodynamics and kinetics of nanoclusters controlling gas-to-particle nucleation // J. Phys. Chem. C. — 2009. — V. 113, N 24. — P. 10354–10370.
82. **Catlow C. R. A., Bromley S. T., Hamad S., Mora-Fonz M., Sokol A. A., Woodley S. M.** Modelling nano-clusters and nucleation // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2010. — V. 12, N 4. — P. 786–811.
83. **Sharipov A. S., Loukhovitski B. I., Starik A. M.** Theoretical study of structure and physical properties of $(Al_2O_3)_n$ clusters // Phys. Scr. — 2013. — V. 88, N 5. — 058307.
84. **Li Z., Zhong J., Levin D. A., Garrison B. J.** Kinetic nucleation model for free-expanding water condensation plume simulations // AIP Conf. Proc. — 2008. — V. 1084. — P. 613.
85. **Стернин Л. Е., Шрайбер А. А.** Многофазные течения газа с частицами. — М.: Машиностроение, 1994.
86. **Tzivion S., Feingold G., Levin Z.** An efficient numerical solution to the stochastic collection equation // J. Atmos. Sci. — 1987. — V. 44, N 21. — P. 3139–3149.
87. **Аветисян А. Р., Алипченков В. М., Зайчик Л. И.** Моделирование течения спонтанно конденсирующегося влажного пара в соплах Лавалья // Теплофизика высоких температур. — 2002. — № 6. — С. 938.
88. **Физико-химические процессы в газовой динамике: компьютеризованный справочник: в 3 т. Т. 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева.** — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995.
89. **Fain S. C., Jr, Polwarth C. A., Tait S. L., Campbell C. T., French R. H.** Simulated measurement of small metal clusters by frequency-modulation non-contact atomic force microscopy // Nanotechnol. — 2006. — V. 17, N 7. — S121.
90. **French R. H.** Origins and applications of London dispersion forces and Hamaker constants in ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — V. 83, N 9. — P. 2117–2146.
91. **Фукс Н. А.** Испарение и рост капель в газовой среде. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.

Поступила в редакцию 14/VII 2014 г.